ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BORN-Cambridge, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, DONNAN-London, DRUCKER-Upsala, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FRANCK-Kopenhagen, FREUNDLICH-London, FRUMKIN-Moskau, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HANTESCH-Dresden, HENRI-Lüttich, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL Danzig, KRÜGER-Greifswald, KUHN-Karlsruhe, LADENBURG-Princeton, LANDÉ-Columbus, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Oxford LUTHER-Dresden, MARK-Wien, MECKE-Heidelberg, MEITNER-Berlin, MEYER-Genf, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. und W. NODDACK-Berlin, PANETH-London, POLANYI-Manchester, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHEIBE-München, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SIMON-Oxford, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Pittsburgh, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Göttingen, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen, UND ANDEREN FACHGENOSSEN

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · K. L. WOLF

24. BAND, HEFT 5/6

MIT 23 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1934 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Z. physikal. Ch. (B)

Ausgegeben März 1934

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

Werner Kuhn und *Karl Bein*, Die Frage nach der absoluten Konfiguration optisch aktiver Verbindungen. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 11. 33) 335

K. W. F. Kohlrausch und *F. Köppl*, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung XXX. Die RAMAN-Spektren von aliphatischen Ketonen und Aldehyden. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 11. 33) 370

G. Joos und *K. Schnetzler*, Das Linienspektrum des Chromoxyds und die Absorptionsspektren der Chromgläser. (Eingegangen am 7. 11. 33) 389

Georg-Maria Schwab und *Walter Brennecke*, Zur Kinetik der katalytischen Hydrierung. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 11. 33) . . 393

Otto Stelling, Untersuchungen über die *K*-Röntgenabsorptionsspektren von stereoisomeren Verbindungen. II. XIV. Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und *K*-Röntgenabsorptionsspektren. (Eingegangen am 4. 11. 33) 407

Hans Sachsse, Para-Orthowasserstoffumwandlung durch Katalyse der Ionen der Eisengruppe. Ein Beitrag zur Frage der Konzentrationsabhängigkeit des magnetischen Ionenmomentes. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 11. 33) 429

Ichiro Sakurada, Die Grösse des Dipolmomentes der assoziierten Moleküle und die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der Assoziation. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 9. 33) 437

Autorenregister von Band 24 445

Sachregister zu Band 19—24 447

Autorenregister zu Band 19—24 463

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

E. Elöd und *H. Schmid-Bielenberg*, Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Acetylierung von Cellulosefasern. (Mit 11 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. 11. 33.)

Franz Patat, Der Primärprozeß des photochemischen Formaldehydzerfalls. I. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 1. 34.)

G. Briegleb und *J. Kambeitz*, Der Dipolinduktionseffekt in Molekülverbindungen. (Dipolmomentmessungen in geschmolzenem Naphthalin.) (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 1. 34.)

Hans L. J. Bäckström, Der Kettenmechanismus bei der Autoxydation von Aldehyden. (Eingegangen am 24. 1. 34.)

Hans L. J. Bäckström, Der Kettenmechanismus bei der Autoxydation von Natriumsulfitlösungen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 1. 34.)

Hans Fromherz, Thermischer Zerfall von Acetaldehyd unter der Einwirkung verschiedener Katalysatoren. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. 1. 34.)

G. B. Bonino und *R. Manzoni-Ansidei*, Über das RAMAN-Spektrum des Thiophens und Furans, sowie einiger ihrer Derivate. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 1. 34.)

G. B. Bonino und *R. Manzoni-Ansidei*, Über das RAMAN-Spektrum einiger Pyrrolderivate II. Mitteilung. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 1. 34.)

Karl Weber, Über die Desaktivierung der chemisch-aktivierten Oxalsäure. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 31. 1. 34.)

Ju. W. Chodakow, Die elektrostatische Theorie der Ionengleichgewichte. II. Mitteilung. Die höchsten Sauerstoffsäuren der Metalloide. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 23. 1. 34.)

Fortsetzung s. Umschlagseite

Die Frage nach der absoluten Konfiguration optisch aktiver Verbindungen.

Von

Werner Kuhn und **Karl Bein.**

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 11. 33.)

Auf Grund modellmässiger Ansätze und unter der Voraussetzung, dass die Koppelungskräfte, die bei Betätigung optischer Schwingungen zwischen den Molekülteilen in Wirksamkeit treten, aus der Polarisierbarkeit der einzelnen Molekülteile und den in den Nachbarteilen vorkommenden elektrischen Momenten wenigstens dem Vorzeichen nach bestimmt werden können, wird das optisch aktive Verhalten für zwei besonders einfache Typen unsymmetrischer Verbindungen (Dibrenztraubensäure-pentaerythrit und $K_3[Co(Ox)_3]$) berechnet und im Falle der letztgenannten Verbindung mit der Erfahrung verglichen. Auf Grund einer weitgehenden qualitativen und halb quantitativen Übereinstimmung zwischen Modell und Beobachtung können mit Wahrscheinlichkeit Aussagen über die absolute Konfiguration gemacht werden.

Optische Aktivität tritt nach dem Prinzip von PASTEUR (1848) bei Verbindungen auf, deren Struktur so unsymmetrisch ist, dass ein herausgegriffenes Molekül durch Drehungen und Translationen mit seinem Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden kann. Die optisch aktiven Eigenschaften von Bild und Spiegelbild verhalten sich zueinander so, dass, wenn der eine Antipode nach rechts dreht, der andere um den gleichen Betrag nach links dreht.

Genau so alt wie dieses PASTEURsche Prinzip ist die Frage, welches von den beiden Spiegelbildern das z. B. im Natriumlicht rechtsdrehende ist. Diese Frage ist das Problem der absoluten Konfiguration. Solange man sich über das Zustandekommen des Drehungsvermögens keine genauen Vorstellungen machen konnte, musste die Voraussage eines bestimmten Drehsinnes auf Grund eines vorgegebenen Modelles aussichtslos sein. Umgekehrt kann man von einer Theorie, die ein anschauliches modellmässiges Bild über das am optischen Drehungsvermögen Wesentliche liefert, erwarten, dass sie, unter gewissen Voraussetzungen wenigstens, das Drehungsvorzeichen von konkreten, den tatsächlichen Molekülen möglichst nachgebildeten Modellen voraussagen lässt.

Es ist verständlich, dass diese Modelle gegenüber den wirklichen Molekülen stark schematisiert sein müssen, damit eine Berechnung durchführbar wird. Ob dabei die Schematisierung gleich im ersten Ansatze so gelingt, dass alle Eigenschaften des Moleküls richtig beschrieben werden, ist dabei weniger wichtig als die Tatsache, dass überhaupt präzise Voraussetzungen für das Zustandekommen optischer Aktivität an einfachen Molekülen angegeben und ausgewertet werden. Wie weit die Schematisierungen Vertrauen verdienen, oder zu ergänzen sind, wird daran erkannt werden, ob die ungefähre Grösse der Effekte sowie spezielle für die einzelnen Moleküle charakteristische Züge durch das Modell geliefert werden oder nicht.

Es sei hier erwähnt, dass Betrachtungen dieser Art vom einen von uns bereits vor einem Jahre angestellt und im Ergebnis teilweise veröffentlicht wurden[1]).

Beispiel von Spiranen.

Wir beginnen die Betrachtung mit einem besonders einfachen aktiven Molekültyp, dem Dibrenztraubensäure-pentaerythrit (Fig. 1). Die optische Aktivität[2]) ist durch die Anordnung der CH_3- und $COOH$-

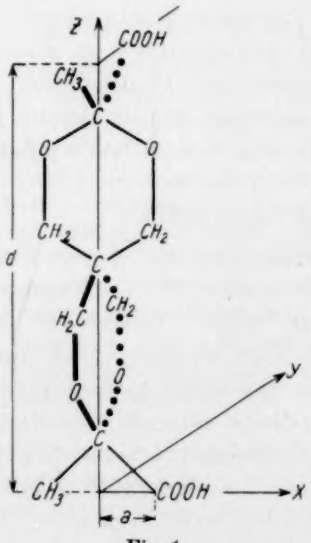


Fig. 1.

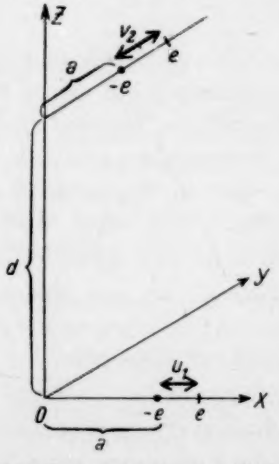


Fig. 2. Dipolmomente, die am Modell Fig. 1 durch Verschiebung je einer an der Stelle der $COOH$-Gruppe gebundenen Ladung (unter Zurücklassung einer Ladung entgegengesetzten Vorzeichens) entstehen.

[1]) W. Kuhn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 166. 1933. [2]) J. Böeseken und B. C. Felix, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1855. 1928.

Gruppen bedingt. Hierbei ist die Gruppe, die nächst zu dem Sichtbaren absorbiert und daher a priori für die optische Drehung im Sichtbaren am wichtigsten ist, die *COOH*-Gruppe. Wir fragen daher nach dem Drehungsvorzeichen, das die *COOH*-Absorptionsbande mutmasslicherweise im Sichtbaren liefern wird. Wenn wir die Verbindungslinie der in Fig. 1 zu unterst stehenden *COOH*- und CH_3-Gruppe zur x-Achse machen und die z-Achse des Koordinatensystems durch die Mitte der in Fig. 1 senkrecht gestellten Ringe legen, so kommt die eine *COOH*-Gruppe an die Stelle $x=a$, $y=z=0$, die andere an die Stelle $x=0$, $y=a$, $z=d$ zu liegen, wobei d die Länge des in Fig. 1 gezeichneten Gebildes bedeutet. Da für eine jede der beiden *COOH*-Gruppen die Richtung $COOH \leftrightarrow CH_3$ als Schwingungsrichtung ausgezeichnet ist, ersetzen wir die *COOH*-Gruppen durch einen in der x-Richtung schwingenden, bei $x=a$, $y=z=0$ liegenden bzw. durch einen in der y-Richtung schwingenden, bei $x=0$, $y=a$, $z=d$ liegenden Resonator gleicher Ladung (e), Masse (m) und Bindungsfestigkeit (elastische Konstante k) (Fig. 2).

Wenn wir das Teilchen 1 (Ladung e) unter Zurücklassung einer Ladung $-e$ um den Betrag u_1 in der x-Richtung, das Teilchen 2 um den Betrag v_2 in der y-Richtung verschieben, so wird die potentielle Energie des Systems:

$$U=\frac{k}{2}u_1^2+\frac{3e^2}{\sqrt{d^2+2a^2}}\frac{a^2\cdot u_1 v_2}{(d^2+2a^2)^2}+\frac{k}{2}v_2^2, \tag{1}$$

denn die gegenseitige Energie der im Punkt 1 bzw. 2 entstandenen Dipole ist:

$$\left.\begin{aligned} U_{12}=&\frac{e^2}{\sqrt{d^2+2a^2}}-\frac{e^2}{\sqrt{d^2+a^2+(a+u_1)^2}}-\frac{e^2}{\sqrt{d^2+a^2+(a+v_2)^2}}\\ &+\frac{e^2}{\sqrt{d^2+(a+u_1)^2+(a+v_2)^2}}, \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

und dies ergibt bei Vernachlässigung der höheren Potenzen von u_1 und v_2 das mittlere Koppelungsglied in (1).

Wenn wir $k_{12}=\frac{3e^2}{\sqrt{d^2+2a^2}}\frac{a^2}{(d^2+2a^2)^2}$ setzen, so wird anstatt (1):

$$U=\frac{k}{2}u_1^2+k_{12}u_1v_2+\frac{k}{2}v_2^2. \tag{3}$$

Es ist dabei wesentlich, dass der Koppelungskoeffizient k_{12} in (3) für unser Modell eine positive Grösse ist. An und für sich (je nach der Beschaffenheit des Modells) könnte nämlich k_{12} ebenso gut negative Werte annehmen (z. B. wäre k_{12} negativ für zwei gleiche in

einem Abstand d auf der x-Achse gebundene in der x-Richtung schwingende Ladungen).

Die kinetische Energie ist:

$$L = \frac{m}{2} u_1'^2 + \frac{m}{2} v_2'^2. \tag{4}$$

Durch die Substitutionen

$$\left.\begin{aligned} u_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi_1 + \xi_2) \\ v_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi_1 - \xi_2) \end{aligned}\right\} \quad \text{oder} \quad \left.\begin{aligned} \xi_1 &= (u_1 + v_2)\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \xi_2 &= (u_1 - v_2)\frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

gehen (3) und (4) über in:

$$\left.\begin{aligned} U &= \left(\frac{k}{2} + \frac{k_{12}}{2}\right)\xi_1^2 + \left(\frac{k}{2} - \frac{k_{12}}{2}\right)\xi_2^2 \\ L &= \frac{m}{2}\xi_1'^2 + \frac{m}{2}\xi_2'^2. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Die Lösung der aus der Nullsetzung des Differentialquotienten $\frac{d}{dt}(L+U)$ hervorgehenden Differentialgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} m\ddot{\xi}_1 &= -(k + k_{12})\xi_1 \\ m\ddot{\xi}_2 &= -(k - k_{12})\xi_2 \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

wird:

$$\left.\begin{aligned} \xi_1 &= c_1 \cos 2\pi \nu_1 t \quad \text{wo} \quad \nu_1 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k + k_{12}}{m}} \\ \xi_2 &= c_2 \cos 2\pi \nu_2 t \quad \text{wo} \quad \nu_2 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k - k_{12}}{m}}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Da k_{12} eine kleine positive Grösse ist, erkennt man, dass die Frequenzen ν_1 und ν_2 des gekoppelten Systems in der Nähe von $\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$ der Frequenz der ungekoppelt schwingenden Resonatoren liegen. Man erkennt ferner, dass $\nu_2 < \nu_1$ sein wird. Da ν_0 als im Ultravioletten liegend vorausgesetzt wurde, sieht man, dass die Schwingung ξ_2 diejenige Frequenz hat, die am nächsten am Sichtbaren liegt.

Aus (5) entnimmt man, dass bei Betätigung der ξ_2-Schwingung die Elongationen der Teilchen 1 und 2 stets entgegengesetztes Vorzeichen haben. In einem bestimmten Moment wären also die gleichzeitigen Ausschwingungen des ersten und zweiten Teilchens durch die Fig. 3 gegeben. In früheren Arbeiten[1]) wurde gezeigt, dass ein so beschaffenes Streumoment eine Absorptions-

[1]) Vgl. z. B. W. Kuhn, Naturw. **19**, 854. 1931.

bande veranlasst, die für linkszirkulares Licht einen grösseren Absorptionskoeffizienten als für rechtszirkulares Licht hat, so dass auf der langwelligen Seite dieser Absorptionsbande eine Rechtsdrehung erzeugt wird.

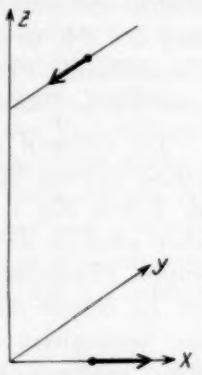
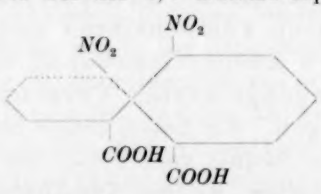


Fig. 3.
Schwingungsbild der dem Sichtbaren am nächsten liegenden Absorptionsbande des Systems Fig. 1. Es erzeugt Rechtsdrehung im Sichtbaren.

Unter der Voraussetzung, dass die vorgenommene Schematisierung des zugrunde gelegten Moleküls statthaft und dass die quasi-elektrostatische Berechnung der Koppelungskräfte zwischen den im Molekül stattfindenden Schwingungen zulässig ist, ergibt sich also die Aussage, dass die in Fig. 1 gezeichnete Verbindung im Sichtbaren nach rechts dreht. Es ist wesentlich, zu bemerken, dass die ganze Voraussage der absoluten Konfiguration in diesem einfachsten Fall nur von der richtigen Abschätzung des Vorzeichens eines einzigen Koppelungskoeffizienten abhängt und dass die ganze Betrachtung ohne weiteres auf analoge Fälle übertragen werden kann, bei denen die Abschätzung des Vorzeichens vielleicht noch zwangsläufiger und überzeugender sein wird als im vorliegenden Falle[1]). Ein solcher Fall liegt vielleicht vor bei der 6,6′-Dinitro-diphensäure[2]),



[1]) Es kann z. B. mit Recht eingewendet werden, dass die langwelligste Absorptionsbande der *COOH*-Gruppe nicht die Richtung $COOH \leftrightarrow CH_3$ als Vorzugsrichtung zu haben braucht und dass die Wechselwirkung der ersten *COOH*-Gruppe mit der zweiten zu einem grossen Teil indirekt durch Vermittlung der zwischenliegenden Gruppen erfolgen kann, so dass das Vorzeichen der Koppelung unter Umständen zerstört sein kann. Für die Bestimmung der absoluten Konfiguration sind diese Einwände in dem Augenblicke fruchtbar, wo sie dazu führen, die gemachten Annahmen durch ebenso präzise aber besser begründete zu ersetzen. Es ist dabei gleichgültig, ob diese Sicherheit am oben besprochenen Beispiel oder an einer irgendwie analogen Verbindung gewonnen wird. [2]) G. H. Christie und J. Kenner, J. chem. Soc. London **121**, 614. 1922.

einer Verbindung, bei der man annehmen möchte, dass die langwelligste Absorptionsbande ein Streumoment besitzt, das je in der Benzolebene schwingt und dabei zu einem überwiegenden Teil in der Nähe der NO_2-Gruppe lokalisiert ist. Bei dieser Annahme würde die nebenstehende Figur dem im Sichtbaren rechtsdrehenden Antipoden dieses Stoffes zuzuordnen sein.

Im weiteren sei auf eine Besonderheit hingewiesen, welche im optisch aktiven Verhalten der Absorptionsbanden von Verbindungen des Typus Fig. 1 nach diesen Überlegungen auftreten muss: Wir haben gesehen, dass anstatt der einen Absorptionsbande der *COOH*-Gruppe (Frequenz ν) zwei Absorptionsbanden (Schwingungen ξ_1 und ξ_2) treten, deren Frequenzen der ursprünglichen Frequenz ν_0 sehr benachbart sind. Diese benachbarten Absorptionsbanden geben, wie man sich leicht überzeugt, entgegengesetztes Vorzeichen der optischen Drehung. Da aber die Trennung dieser entgegengesetzt dichroitischen Absorptionsbanden aller Voraussicht nach sehr klein ist, hat man zu erwarten, dass eine Trennung in Absorption nicht zu sehen ist, dass sie sich aber bei der Messung der optischen Drehung und des Zirkulardichroismus bemerkbar macht: Im langwelligen Ende der Bande muss der Dichroismus z. B. positiv sein, weil man sich dort im Gebiet des ersten Teiles der unvollständig aufgespaltenen Bande befindet, wo der zweite (negative) Teil sich noch nicht bemerkbar macht. In der Mitte der Bande müssen sich die Dichroismen kompensieren und am kurzwelligen Ende der gesamten Absorptionsbande muss der Zirkulardichroismus entgegengesetztes Vorzeichen wie am langwelligen Ende tragen. Wir haben bisher noch keine Gelegenheit gehabt, Messungen an Stoffen vom Typus der Fig. 1 vorzunehmen. Bei anorganischen Stoffen, wo die Verhältnisse zum Teil ähnlich liegen, werden wir aber zu ähnlichen Ergebnissen geführt, und dort haben sich die Voraussagen, wie im folgenden gezeigt wird, bei der Durchmessung eines solchen Stoffes bestätigen lassen.

Anorganische Komplexverbindungen.

Bei anorganischen Verbindungen vom Typus des $[Co(Ox)_3]K_3$ oder $[Co(en)_3]Br_3$ (Ox = Oxalsäure, en = Äthylendiamin) liegen die Verhältnisse in chemischer Hinsicht recht ähnlich wie bei den Verbindungen mit Molekülasymmetrie vom Typus Fig. 1. Es sind hier

drei an und für sich symmetrische und gleichgebaute Gruppen am Zentralatom, dem man a priori Kugelsymmetrie zuordnen möchte, in solcher Weise gruppiert (Oktaederschema), dass Bild und Spiegelbild des entstehenden Komplexes nicht zur Deckung gebracht werden können (Fig. 4). Auf die besondere chemische Einfachheit dieser Verbindungen ist schon von verschiedener Seite hingewiesen worden.

Wie neuere Untersuchungen[1]) zeigen, weisen diese Verbindungen in ihrem optischen und optisch aktiven Verhalten besonders einfache Gesetzmässigkeiten auf: 1. Es zeigt sich, dass alle Verbindungen von diesem Typus im Sichtbaren und nahen Ultravioletten zwei schwache Absorptionsbanden ($f \simeq 10^{-3}$ bis 10^{-5}) und im Kurzwelligen noch eine dritte intensivere Absorptionsbande aufweisen, deren Ursprung — besonders was die beiden ersteren betrifft — mit Sicherheit dem zentralen *Co*-Atom zuzuweisen ist. 2. Es zeigt sich, dass namentlich die langwelligsten dieser Absorptionsbanden stark optisch aktiv sind, d. h. einen starken Drehungsbeitrag liefern, einen grossen Anisotropiefaktor besitzen. 3. Es zeigt sich ferner[2]), dass das Vorzeichen des Anisotropiefaktors der langwelligsten Absorptionsbande bei der Verbindung $[Co(en)_3]Br_3$ unverändert bleibt, wenn eine der *en*-Gruppen unter Erhaltung der Konfiguration durch einen beliebigen sauren oder basischen zweiwertigen oder durch zwei beliebige koordinativ einwertige Gruppen ersetzt wird. Wenn ferner sowohl in der $(en)_3$-Reihe wie in der $(Ox)_3$-Reihe das *Co*-Zentralatom unter Erhaltung der Anordnung der *en*- bzw. *Ox*-Gruppen durch ein anderes Zentralatom (*Cr*, *Ir* oder *Rh*) ersetzt wird, so zeigt sich, dass das Vorzeichen des Anisotropiefaktors der langwelligsten Absorptionsbande sich ebenfalls nicht ändert.

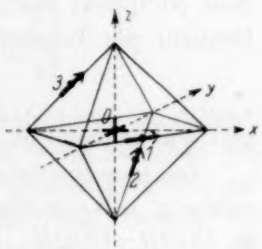


Fig. 4.

Die langwelligste, dem Zentralatom zukommende Absorptionsbande hat also einen Anisotropiefaktor, dessen Vorzeichen wahrscheinlich nicht von der Natur des Zentralatoms und nur von der Anordnung, aber nicht von der chemischen Beschaffenheit der Substituenten *en* bzw. *Ox* usw. abhängt. Diese Unempfindlichkeit legt es nahe, sowohl das Zentral-

[1]) Vgl. namentlich Arbeiten von J. Lifschitz, R. Samuel, Y. Shibata, K. Matsuno, S. Kato, C. Schleicher, G. Joos u. a. [2]) W. Kuhn und K. Bein, erscheint demnächst in Z. anorg. Ch.

atom wie die drei daran gebundenen koordinativ zweiwertigen Substituenten weiter zu idealisieren und ein Modell aufzustellen, das eine Berechnung gestattet.

Da am Zentralatom zunächst keine Vorzugsrichtung zu erkennen ist und da dort der eigentliche Ursprung der langwelligsten Absorptionsbande des Systems zu suchen ist, nehmen wir an, dass an der Stelle des Zentralatoms (Mittelpunkt des Oktaeders Fig. 4) ein elektrisch geladenes Teilchen (Ladung e_0, Masse m_0) isotrop gebunden ist, so dass seine potentielle Energie gleich ist:

$$U_0 = \frac{k_0'}{2}(x_0'^2 + y_0'^2 + z_0'^2),$$

wenn x_0', y_0', z_0' die Verschiebungen sind, um die dieses Teilchen aus dem Nullpunkt des Koordinatensystems entfernt wird. Die Eigenfrequenz des Teilchens ist dann bekanntlich

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k_0'}{m_0}},$$

und wir nehmen an, dass sie im Sichtbaren liegt ($\lambda_0 = 5000$ Å).

Die koordinativ zweiwertigen Substituenten haben eine Vorzugsrichtung, z. B. die Richtung der Verbindungslinie der beiden C-Atome in $COOH{-}COOH$. Diese Richtung dürfte durch besonders starke Polarisierbarkeit ausgezeichnet sein, und wir ersetzen daher in bewusster Übertreibung die Ox-Gruppe je durch ein auf der Mitte der Oktaederkante Fig. 4 elastisch gebundenes, elektrisch geladenes Teilchen (Ladung e_1, Masse m_1) mit Bewegungsmöglichkeit nur vorwärts und rückwärts auf der Oktaederkante. Die Verschiebung aus der Ruhelage werde positiv gerechnet, wenn sie in Richtung der in Fig. 4 gezeichneten Pfeile erfolgt. Die Beträge dieser Verschiebungen werden mit u_1', u_2', u_3' bezeichnet, je nachdem es sich um die Verschiebung des ersten, zweiten oder dritten Teilchens in Fig. 4 handelt. Die potentielle Energie des ersten Teilchens bei Verschiebung aus der Ruhelage sei: $U_1 = \frac{k_1'}{2} u_1'^2$, seine Eigenfrequenz also: $\nu_1 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k_1'}{m_1}}$. Die Eigenfrequenzen des zweiten und dritten Teilchens sind ebenfalls gleich ν_1. Da diese „peripheren" Teilchen die Oxalsäure (bzw. die *en*-Gruppe) vertreten, und da deren Absorptionsgebiete weit im Ultravioletten liegen, haben wir $\nu_1 > \nu_0$ anzunehmen. Das Gesamtsystem besteht also aus vier Teilchen mit den Indices 0, 1, 2, 3. Die Koordinaten der Ruhelagen sind, wenn die Länge der Oktaederkante gleich $2 \cdot a$ gesetzt wird:

$$\left.\begin{array}{lll} X_0 = 0 & Y_0 = 0 & Z_0 = 0 \\ X_1 = \dfrac{a}{\sqrt{2}} & Y_1 = -\dfrac{a}{\sqrt{2}} & Z_1 = 0 \\ X_2 = 0 & Y_2 = \dfrac{a}{\sqrt{2}} & Z_2 = -\dfrac{a}{\sqrt{2}} \\ X_3 = -\dfrac{a}{\sqrt{2}} & Y_3 = 0 & Z_3 = \dfrac{a}{\sqrt{2}} \end{array}\right\} \tag{9}$$

und die Verschiebung aus den Ruhelagen:

$$\left.\begin{array}{lll} x_0' & y_0' & z_0' \\ x_1' = \dfrac{u_1'}{\sqrt{2}} & y_1' = \dfrac{u_1'}{\sqrt{2}} & z_1' = 0 \\ x_2' = 0 & y_2' = \dfrac{u_2'}{\sqrt{2}} & z_2' = \dfrac{u_2'}{\sqrt{2}} \\ x_3' = \dfrac{u_3'}{\sqrt{2}} & y_3' = 0 & z_3' = \dfrac{u_3'}{\sqrt{2}} \end{array}\right\}. \tag{10}$$

Genau wie bei den früher behandelten einfacheren Modellen[1]) tritt auch hier eine optische Aktivität erst ein, wenn zwischen den vier dem Modell zugrunde gelegten Teilchen Koppelungskräfte angenommen werden. Es handelt sich also um die Kraft, die z. B. auf das Teilchen 1 ausgeübt wird, wenn das Teilchen mit Index 0 aus seiner Ruhelage verschoben wird. Die gegenseitige potentielle Energie der beiden Teilchen mit den Indices 0 und 1 ist, wenn das eine Teilchen um x_0', y_0', z_0' das andere um u_1' aus der Ruhelage entfernt wird, in Analogie zu Gleichung (2) und mit der dort benutzten Näherung gleich:

$$U_{01} = e_0 e_1 \left[\frac{1}{\sqrt{\frac{a^2}{2} + \frac{a^2}{2}}} - \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{a}{\sqrt{2}} + \frac{u_1'}{\sqrt{2}}\right)^2 + \left(-\frac{a}{\sqrt{2}} + \frac{u_1'}{\sqrt{2}}\right)^2}} \right.$$

$$- \frac{1}{\sqrt{\left(x_0' - \frac{a}{\sqrt{2}}\right)^2 + \left(y_0' + \frac{a}{\sqrt{2}}\right)^2 + z_0'^2}}$$

$$\left. + \frac{1}{\sqrt{\left(x_0' - \frac{a}{\sqrt{2}} - \frac{u_1'}{\sqrt{2}}\right)^2 + \left(y_0' + \frac{a}{\sqrt{2}} - \frac{u_1'}{\sqrt{2}}\right)^2 + z_0'^2}} \right] = \frac{e_0 e_1}{a^3} \frac{u_1'}{\sqrt{2}} (x_0' + y_0').$$

[1]) Vgl. W. Kuhn, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 14. 1929. Zusammenfassend W. Kuhn in Freudenbergs „Stereochemie" und W. Kuhn und K. Freudenberg in Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 8, III.

In ähnlicher Weise wird:

$$\left.\begin{aligned} U_{02} &= \frac{e_0\, e_1}{a^3}\,\frac{u_2'}{\sqrt{2}}\,(y_0' + z_0') \\ U_{03} &= \frac{e_0\, e_1}{a^3}\,\frac{u_3'}{\sqrt{2}}\,(x_0' + z_0'). \end{aligned}\right| \tag{11}$$

Ausser dieser zentralen Koppelung sind noch die Energien zu berücksichtigen, welche auf die gegenseitigen Wirkungen der peripheren Resonatoren zurückgehen. Wir haben z. B.

$$U_{12} = e_1^2\left[\frac{1}{\frac{1}{2}\sqrt{a^2+(2a)^2+a^2}} - \frac{1}{\frac{1}{2}\sqrt{(a+u_1')^2+(-2a+u_1')^2+a^2}}\right.$$
$$- \frac{1}{\frac{1}{2}\sqrt{a^2+(2a+u_2')^2+(a-u_2')^2}}$$
$$\left. + \frac{1}{\frac{1}{2}\sqrt{(a+u_1')^2+(-2a+u_1'-u_2')^2+(a-u_2')^2}}\right] = \frac{e_1^2\, u_1'\, u_2'}{12\, a^3\sqrt{3}},$$

$$U_{13} = \frac{e_1^2\, u_1'\, u_3'}{12\, a^3\sqrt{3}}, \qquad U_{23} = \frac{e_1^2\, u_2'\, u_3'}{12\, a^3\sqrt{3}}.$$

Die gesamte kinetische und potentielle Energie wird jetzt in Abhängigkeit von den Verrückungen (10) und ihren zeitlichen Ableitungen:

$$\left.\begin{aligned} U &= \frac{k_0'}{2}\,(x_0'^2 + y_0'^2 + z_0'^2) + \frac{k_1'}{2}\,(u_1'^2 + u_2'^2 + u_3'^2) \\ &\quad + \frac{e_0\, e_1}{\sqrt{2}\, a^3}\,[x_0'(u_1' + u_3') + y_0'(u_1' + u_2') + z_0'(u_2' + u_3')] \\ &\quad + \frac{e_1^2}{12\, a^3\sqrt{3}}\,(u_1'\, u_2' + u_1'\, u_3' + u_2'\, u_3') \\ L &= \frac{m_0}{2}\,(\dot{x}_0'^2 + \dot{y}_0'^2 + \dot{z}_0'^2) + \frac{m_1}{2}\,(\dot{u}_1'^2 + \dot{u}_2'^2 + \dot{u}_3'^2). \end{aligned}\right| \tag{12}$$

Wenn wir die Bezeichnungen einführen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{e_0\, e_1}{\sqrt{2}\, a^3}\,\frac{1}{\sqrt{m_0\, m_1}} &= q = \frac{e^2}{m}\,\frac{\sqrt{f_0\, f_1}}{\sqrt{2}\, a^3}\ ^{1}) \\ \frac{e_1^2}{m_1}\,\frac{1}{12\, a^3\sqrt{3}} &= p = \frac{e^2}{m}\,\frac{f_1}{12\, a^3\sqrt{3}}\ ^{1}) \end{aligned}\right| \tag{13}$$

und

$$\left.\begin{aligned} x_0' &= \frac{x_0}{\sqrt{m_0}}; \quad y_0' = \frac{y_0}{\sqrt{m_0}}; \quad z_0' = \frac{z_0}{\sqrt{m_0}}; \quad k_0' = k_0\, m_0 \\ u_1' &= \frac{u_1}{\sqrt{m_1}}; \quad u_2' = \frac{u_2}{\sqrt{m_1}}; \quad u_3' = \frac{u_3}{\sqrt{m_1}}; \quad k_1' = k_1\, m_1 \end{aligned}\right|, \tag{14}$$

[1]) Wegen Einführung von f-Werten und deren Definition vgl. unten Gleichung (32).

so gehen die Gleichungen (12) über in:

$$\left.\begin{aligned} U &= \frac{k_0}{2}(x_0^2+y_0^2+z_0^2)+\frac{k_1}{2}(u_1^2+u_2^2+u_3^2) \\ &\quad +q[x_0(u_1+u_3)+y_0(u_1+u_2)+z_0(u_2+u_3)]+p(u_1u_2+u_1u_3+u_2u_3) \\ L &= \frac{1}{2}(\dot{x}_0^2+\dot{y}_0^2+\dot{z}_0^2+\dot{u}_1^2+\dot{u}_2^2+\dot{u}_3^2). \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Die Grössen q und p in diesen Gleichungen sind, wie ersichtlich, das Mass der Koppelung; q charakterisiert die Koppelung zwischen dem Zentralatom und den Substituenten und kann demnach als „zentrale Koppelung" bezeichnet werden. Die Grösse p misst die Koppelung zwischen den an der Peripherie des Moleküls befindlichen Substituenten und kann als „periphere Koppelung" bezeichnet werden. Von diesen Koppelungskoeffizienten, ihrer Grösse und ihrem Vorzeichen wird das Drehungsvermögen der Verbindung bzw. unseres Modelles abhängen.

Es ist daher gut, sich über diese Grössen schon vor der Durchführung weiterer Rechnungen zu orientieren. Aus (13) entnimmt man, dass sowohl q wie p positiv sind. Die periphere Koppelung p ist allerdings mit einem numerischen Koeffizienten $\frac{1}{12\cdot\sqrt{3}}$ behaftet, der den Zahlenwert stark erniedrigt. Diese Herabsetzung kommt in der Hauptsache daher, dass die peripheren Resonatoren schief gegeneinander stehen. Eine kleine Änderung der gegenseitigen Orientierung könnte hier bereits das Vorzeichen des Koppelungskoeffizienten ändern. Es wird sich aber zeigen, dass das Drehungsvorzeichen gegen eine Änderung der Grösse p, solange diese klein bleibt, nicht empfindlich ist. Da unsere peripheren Resonatoren nicht in direkter chemischer Bindung miteinander stehen, darf man wohl annehmen, dass die direkte Koppelung zwischen ihnen tatsächlich nicht besonders gross ist.

Der Koeffizient der zentralen Koppelung q hat nach (13) bereits einen grösseren numerischen Faktor. Es ist überdies zu bemerken, dass die Koppelung zwischen Zentralatom und Substituent infolge der direkten chemischen Bindung wahrscheinlich eher grösser ist, als nach der elektrostatischen Abschätzung (13) zu vermuten ist. Man kann dies auch so ausdrücken, dass der Schwingungsvorgang nicht, wie in der Berechnung angenommen war, zunächst auf den Mittelpunkt des Zentralatoms beschränkt ist, sondern dass er bis an die Peripherie desselben ausgebreitet ist, so dass die effektiven Abstände

[a in (13)] für die Berechnung der Koppelung herabzusetzen sind[1]). Es ist aber ersichtlich, dass die Grösse q, auf die es im folgenden wesentlich ankommt, auch bei Berücksichtigung solcher Überlegungen positiv bleibt.

Die beiden quadratischen Formen U und L in (15) sind nun so zu transformieren, dass sie beide in rein quadratische Formen übergehen. Das geschieht durch die orthogonale Transformation:

$$\left.\begin{aligned}
\xi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\cos\alpha x_0 + \frac{1}{\sqrt{3}}\cos\alpha y_0 + \frac{1}{\sqrt{3}}\cos\alpha z_0 - \frac{1}{\sqrt{3}}\sin\alpha u_1 - \frac{1}{\sqrt{3}}\sin\alpha u_2 - \frac{1}{\sqrt{3}}\sin\alpha u_3\\
\xi_2 &= 0 + \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\beta y_0 - \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\beta z_0 - \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta u_1 + 0 + \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta u_3\\
\xi_3 &= -\sqrt{\frac{2}{3}}\cos\beta x_0 + \frac{1}{\sqrt{6}}\cos\beta y_0 + \frac{1}{\sqrt{6}}\cos\beta z_0 + \frac{1}{\sqrt{6}}\sin\beta u_1 - \sqrt{\frac{2}{3}}\sin\beta u_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\sin\beta u_3\\
\xi_4 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\sin\alpha x_0 + \frac{1}{\sqrt{3}}\sin\alpha y_0 + \frac{1}{\sqrt{3}}\sin\alpha z_0 + \frac{1}{\sqrt{3}}\cos\alpha u_1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\cos\alpha u_2 + \frac{1}{\sqrt{3}}\cos\alpha u_3\\
\xi_5 &= 0 + \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta y_0 - \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta z_0 + \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\beta u_1 + 0 - \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\beta u_3\\
\xi_6 &= -\sqrt{\frac{2}{3}}\sin\beta x_0 + \frac{1}{\sqrt{6}}\sin\beta y_0 + \frac{1}{\sqrt{6}}\sin\beta z_0 - \frac{1}{\sqrt{6}}\cos\beta u_1 + \sqrt{\frac{2}{3}}\cos\beta u_2 - \frac{1}{\sqrt{6}}\cos\beta u_3
\end{aligned}\right\} \quad (16)$$

wobei:

$$\left.\begin{aligned}
\cos\alpha &= \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\left[1 + \frac{16\,q^2}{(k_1 + 2p - k_0)^2}\right]^{-1/2}}\\
\sin\alpha &= \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\left[1 + \frac{16\,q^2}{(k_1 + 2p - k_0)^2}\right]^{-1/2}}\\
\cos\beta &= \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\left[1 + \frac{4\,q^2}{(k_1 - p - k_0)^2}\right]^{-1/2}}\\
\sin\beta &= \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\left[1 + \frac{4\,q^2}{(k_1 - p - k_0)^2}\right]^{-1/2}}
\end{aligned}\right\} \quad (17)$$

gesetzt ist, woraus (zur späteren Verwendung) folgt:

$$\left.\begin{aligned}
\sin\alpha\cos\alpha &= \frac{1}{2}\left[1 + \frac{(k_1 + 2p - k_0)^2}{16\,q^2}\right]^{-1/2}\\
\sin\beta\cos\beta &= \frac{1}{2}\left[1 + \frac{(k_1 - p - k_0)^2}{4\,q^2}\right]^{-1/2}
\end{aligned}\right\}. \quad (17\,a)$$

[1]) Für einzelne Teile des Zentralatoms ist der Abstand von einem bestimmten peripheren Resonator auch grösser als a; da aber für die Koppelung $\frac{1}{a^3}$ massgebend ist, erkennt man leicht, dass eine Berücksichtigung der eigenen Ausdehnung des Zentralatoms im Mittel eine Herabsetzung des a-Wertes bedeutet.

Für kleine Werte von p und q gilt anstatt (17) näherungsweise:

$$\left.\begin{aligned} \cos\alpha &\simeq 1-\frac{2q^2}{(k_1+2p-k_0)^2} \\ \sin\alpha &\simeq \frac{2q}{k_1+2p-k_0} \end{aligned}\right\} \qquad \left.\begin{aligned} \cos\beta &\simeq 1-\frac{1}{2}\frac{q^2}{(k_1-p-k_0)^2} \\ \sin\beta &\simeq -\frac{q}{k_1-p-k_0} \end{aligned}\right\} \tag{17b}$$

Das Vorzeichen der Quadratwurzeln ist positiv zu nehmen, wenn, wie angenommen wurde, $q>0$ und $k_1>k_0$ ist.

Durch diese Transformation wird (15) übergeführt in:

$$\left.\begin{aligned} U &= \frac{1}{2}(\varkappa_1\xi_1^2+\varkappa_2\xi_2^2+\varkappa_3\xi_3^2+\varkappa_4\xi_4^2+\varkappa_5\xi_5^2+\varkappa_6\xi_6^2) \\ L &= \frac{1}{2}(\dot{\xi}_1^2+\dot{\xi}_2^2+\dot{\xi}_3^2+\dot{\xi}_4^2+\dot{\xi}_5^2+\dot{\xi}_6^2) \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

wobei:

$$\left.\begin{aligned} \varkappa_1 &= \frac{1}{2}\{k_1+2p+k_0\}-\frac{1}{2}\{k_1+2p-k_0\}\left[1+\frac{16q^2}{(k_1+2p-k_0)^2}\right]^{1/2} \\ \varkappa_2=\varkappa_3 &= \frac{1}{2}\{k_1-p+k_0\}-\frac{1}{2}\{k_1-p-k_0\}\left[1+\frac{4q^2}{(k_1-p-k_0)^2}\right]^{1/2} \\ \varkappa_4 &= \frac{1}{2}\{k_1+2p+k_0\}+\frac{1}{2}\{k_1+2p-k_0\}\left[1+\frac{16q^2}{(k_1+2p-k_0)^2}\right]^{1/2} \\ \varkappa_5=\varkappa_6 &= \frac{1}{2}\{k_1-p+k_0\}+\frac{1}{2}\{k_1-p-k_0\}\left[1+\frac{4q^2}{(k_1-p-k_0)^2}\right]^{1/2} \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Diese Gleichungen gelten streng mit positivem Vorzeichen der Wurzel für beliebige positive Werte von q und beliebige Werte von p, welche k_1-p-k_0 und k_1+2p-k_0 grösser als 0 lassen. Wenn die Koppelungskoeffizienten p und q kleine Grössen werden, kommt:

$$\left.\begin{aligned} \varkappa_1 &= k_0-\frac{4q^2}{k_1+2p-k_0} \\ \varkappa_2=\varkappa_3 &= k_0-\frac{q^2}{k_1-p-k_0} \\ \varkappa_4 &= k_1+2p+\frac{4q^2}{k_1+2p-k_0} \\ \varkappa_5=\varkappa_6 &= k_1-p+\frac{q^2}{k_1-p-k_0} \end{aligned}\right\} \tag{19a}$$

Für die freie Schwingung des Systems ergibt sich, da hierfür $\frac{d}{dt}(U+L)=0$ sein muss, aus (18):

$$\left.\begin{aligned}
\xi_1 &= a_1 \cos(2\pi\nu_1 t + \varphi_1); \quad \nu_1 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\varkappa_1} \\
\xi_2 &= a_2 \cos(2\pi\nu_2 t + \varphi_2); \quad \nu_2 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\varkappa_2} \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
\xi_6 &= a_6 \cos(2\pi\nu_6 t + \varphi_6); \quad \nu_6 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\varkappa_6}
\end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Man erkennt, dass entsprechend den sechs Freiheitsgraden des Systems sechs Eigenschwingungen existieren. Von den Frequenzen dieser Eigenschwingungen liegen drei in der Nähe der Frequenz des Zentralatoms $\left(\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{k_0}\right)$, drei in der Nähe der Frequenz der peripheren Resonatoren $\left(\nu_1 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{k_1}\right)$. Die im Langwelligen liegenden Frequenzen sind gegenüber der ursprünglichen Frequenz ν_0 gegen das Langwellige, die kurzwelligen Frequenzen gegenüber ν_1 nach dem Kurzwelligen verschoben. In jeder der beiden Gruppen sind zwei Frequenzen einander gleich und von der dritten verschieden. Das System ist infolgedessen noch teilweise entartet.

Bei den freien Schwingungen (20) können die Amplituden $a_1, \cdots a_6$ und die Phasenkonstanten $\varphi_1, \cdots \varphi_6$ beliebige voneinander unabhängige Werte haben. Wenn z. B. die Schwingung ξ_4 allein angeregt ist, so ist $a_4 \neq 0$, $a_1 = a_2 = a_3 = a_5 = a_6 = 0$ zu setzen. Die Bewegung, welche die Teilchen des Systems Fig. 4 dann ausführen, ergibt sich, indem man die Gleichungen (16) nach x_0, y_0, z_0, u_1, u_2, u_3 auflöst, also aus:

$$\left.\begin{aligned}
x_0 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\cos\alpha\xi_1 + 0 - \sqrt{\frac{2}{3}}\cos\beta\xi_3 + \frac{1}{\sqrt{3}}\sin\alpha\xi_4 + 0 - \sqrt{\frac{2}{3}}\sin\beta\xi_6 \\
y_0 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\cos\alpha\xi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\beta\xi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\cos\beta\xi_3 + \frac{1}{\sqrt{3}}\sin\alpha\xi_4 + \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta\xi_5 + \frac{1}{\sqrt{6}}\sin\beta\xi_6 \\
z_0 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\cos\alpha\xi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\beta\xi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\cos\beta\xi_3 + \frac{1}{\sqrt{3}}\sin\alpha\xi_4 - \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta\xi_5 + \frac{1}{\sqrt{6}}\sin\beta\xi_6 \\
u_1 &= \frac{-1}{\sqrt{3}}\sin\alpha\xi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta\xi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\sin\beta\xi_3 + \frac{1}{\sqrt{3}}\cos\alpha\xi_4 + \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\beta\xi_5 - \frac{1}{\sqrt{6}}\cos\beta\xi_6 \\
u_2 &= \frac{-1}{\sqrt{3}}\sin\alpha\xi_1 + 0 - \sqrt{\frac{2}{3}}\sin\beta\xi_3 + \frac{1}{\sqrt{3}}\cos\alpha\xi_4 + 0 + \sqrt{\frac{2}{3}}\cos\beta\xi_6 \\
u_3 &= \frac{-1}{\sqrt{3}}\sin\alpha\xi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta\xi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\sin\beta\xi_3 + \frac{1}{\sqrt{3}}\cos\alpha\xi_4 - \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\beta\xi_5 - \frac{1}{\sqrt{6}}\cos\beta\xi_6
\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Im folgenden interessieren wir uns hauptsächlich für die Schwingungen ξ_1, ξ_2 und ξ_3, weil ihre Frequenzen in der Nähe der Frequenz ν_0 des Zentralatoms, also nach den eingeführten Annahmen im Sicht-

baren liegen. Die beispielsweise gleichzeitige Verschiebung der verschiedenen Teilchen aus der Ruhelage ist für diese drei Schwingungen in den Fig. 5a, b, c dargestellt, und zwar für den Fall, dass die Koppelungsgrössen p und q klein gegenüber k_0 und k_1 sind. Es ist in diesem Falle $\cos\alpha, \cos\beta \simeq 1$; $|\sin\alpha|, |\sin\beta| \ll 1$. Das bedeutet, dass dann die Amplitude der Schwingung am Zentralatom verhältnismässig gross ist, während die peripheren Resonatoren nur mit kleiner Amplitude am Schwingungsvorgang teilnehmen. Aus diesem Grunde sind die Pfeile an den peripheren Resonatoren klein, am Zentralatom gross gezeichnet.

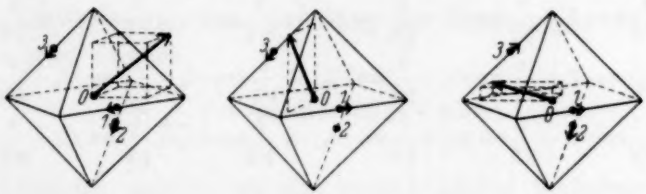


Fig. 5a. ξ_1-Schwingung bei schwacher Koppelung. Grosse Schwingungsamplitude am Zentralatom, an dessen Schwingung die peripheren Resonatoren (1, 2 und 3) mit kleiner Amplitude teilnehmen.

Fig. 5b und 5c. Schwingungen ξ_2 und ξ_3 bei schwacher Koppelung. Die Frequenzen dieser beiden Schwingungen sind gleich. Sie können daher mit beliebiger Amplitude zueinander addiert werden.

Berechnung von Intensität und Anisotropiefaktor bei beliebig beschaffenem Streumoment und beliebiger Molekülorientierung[1]).

Um das optisch aktive Verhalten und das Verhalten bei der gewöhnlichen Absorption für jede dieser Absorptionsbanden zu finden, kann man, genau so wie es von W. KUHN und K. FREUDENBERG im Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik durchgeführt worden ist, zunächst für beliebige Orientierungen die Reaktion des Modelles auf rechts- und linkszirkulares Licht berechnen und daraus die Brechungsindices und die Absorptionskoeffizienten für die zirkularen Lichtarten. Im vorliegenden Falle ist es bequem, diese Betrachtungen und auch die Mittelwertsbildung über die verschiedenen Orientierungen in allgemeiner Weise für beliebig beschaffene Systeme durchzuführen, um dann die Ergebnisse auf unser spezielles Modell anzuwenden.

[1]) Für die weitere Behandlung des Problems der absoluten Konfiguration sind nur die Ergebnisse dieses Abschnittes notwendig.

Bei dieser Anwendung werden wir anstatt (21) die Komponenten der tatsächlichen Verschiebung, welche die verschiedenen am System beteiligten Teilchen in der x-, y-, z-Richtung erfahren, benötigen, so dass wir diese Grössen, die aus (21) in Verbindung mit (10) und (14) erhalten werden, im folgenden angeben:

$$
\begin{aligned}
x_0' &= \frac{1}{\sqrt{m_0}}\left[\frac{1}{\sqrt{3}}\cos\alpha\xi_1 + 0 - \sqrt{\frac{2}{3}}\cos\beta\xi_3 + \frac{1}{\sqrt{3}}\sin\alpha\xi_4 + 0 - \sqrt{\frac{2}{3}}\sin\beta\xi_6\right]\\
y_0' &= \frac{1}{\sqrt{m_0}}\left[\frac{1}{\sqrt{3}}\cos\alpha\xi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\beta\xi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\cos\beta\xi_3 + \frac{1}{\sqrt{3}}\sin\alpha\xi_4 + \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta\xi_5 + \frac{1}{\sqrt{6}}\sin\beta\xi_6\right]\\
z_0' &= \frac{1}{\sqrt{m_0}}\left[\frac{1}{\sqrt{3}}\cos\alpha\xi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\beta\xi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\cos\beta\xi_3 + \frac{1}{\sqrt{3}}\sin\alpha\xi_4 - \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta\xi_5 + \frac{1}{\sqrt{6}}\sin\beta\xi_6\right]\\
x_1' &= \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{m_1}}\left[\frac{-1}{\sqrt{3}}\sin\alpha\xi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta\xi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\sin\beta\xi_3 + \frac{1}{\sqrt{3}}\cos\alpha\xi_4 + \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\beta\xi_5 - \frac{1}{\sqrt{6}}\cos\beta\xi_6\right]\\
y_1' &= \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{m_1}}\left[\frac{-1}{\sqrt{3}}\sin\alpha\xi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta\xi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\sin\beta\xi_3 + \frac{1}{\sqrt{3}}\cos\alpha\xi_4 + \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\beta\xi_5 - \frac{1}{\sqrt{6}}\cos\beta\xi_6\right]\\
z_1' &= 0\\
x_2' &= 0\\
y_2' &= \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{m_1}}\left[\frac{-1}{\sqrt{3}}\sin\alpha\xi_1 + 0 - \sqrt{\frac{2}{3}}\sin\beta\xi_3 + \frac{1}{\sqrt{3}}\cos\alpha\xi_4 + 0 + \sqrt{\frac{2}{3}}\cos\beta\xi_6\right]\\
z_2' &= \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{m_1}}\left[\frac{-1}{\sqrt{3}}\sin\alpha\xi_1 + 0 - \sqrt{\frac{2}{3}}\sin\beta\xi_3 + \frac{1}{\sqrt{3}}\cos\alpha\xi_4 + 0 + \sqrt{\frac{2}{3}}\cos\beta\xi_6\right]\\
x_3' &= \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{m_1}}\left[\frac{-1}{\sqrt{3}}\sin\alpha\xi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta\xi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\sin\beta\xi_3 + \frac{1}{\sqrt{3}}\cos\alpha\xi_4 - \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\beta\xi_5 - \frac{1}{\sqrt{6}}\cos\beta\xi_6\right]\\
y_3' &= 0\\
z_3' &= \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{m_1}}\left[\frac{-1}{\sqrt{3}}\sin\alpha\xi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta\xi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\sin\beta\xi_3 + \frac{1}{\sqrt{3}}\cos\alpha\xi_4 - \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\beta\xi_5 - \frac{1}{\sqrt{6}}\cos\beta\xi_6\right]
\end{aligned}
$$

Die Gleichungen haben ersichtlich die Form[1]):

$$
\left.
\begin{aligned}
x_i' &= \frac{1}{\sqrt{m_i}}\sum_k \alpha_{ik}\xi_k\\
y_i' &= \frac{1}{\sqrt{m_i}}\sum_k \beta_{ik}\xi_k\\
z_i' &= \frac{1}{\sqrt{m_i}}\sum_k \gamma_{ik}\xi_k
\end{aligned}
\right\} \quad i = 1, 2, 3, 4; \quad k = 1, 2 \ldots . 6. \qquad (23)
$$

Das Schema (23) ist nicht quadratisch, denn jede Zeile hat sechs, jede Kolonne zwölf Glieder. Die früher (z. B. von Born) erhaltene Formel kann daher nicht unbesehen auf den vorliegenden Fall an-

[1]) Für diese Zwischenrechnung ist der Index des Zentralatoms gleich 4 anstatt gleich 0 gesetzt worden.

gewendet werden. Die Koeffizienten unseres Schemas erfüllen die Bedingung:

$$\left.\begin{aligned}\sum_i (\alpha_{ik}^2 + \beta_{ik}^2 + \gamma_{ik}^2) &= 1\\ \sum_i (\alpha_{ik}\alpha_{il} + \beta_{ik}\beta_{il} + \gamma_{ik}\gamma_{il}) &= 0, \text{ wenn } k \neq l,\end{aligned}\right\} \tag{24}$$

wogegen die Beziehung $\sum_k \alpha_{ik}^2 = 1$ nicht für alle Zeilen erfüllt ist. Ebenso gilt die Beziehung $\sum_k \alpha_{ik}\,\beta_{lk} = 0$ nicht überall. Die Beziehungen (24) gestatten eine Auflösung der Beziehungen (23) nach den ξ_k; es wird nämlich:

$$\xi_k = \sum_i \sqrt{m_i}\,(\alpha_{ik}x_i' + \beta_{ik}y_i' + \gamma_{ik}z_i'). \tag{25}$$

Im folgenden werden wir das optisch aktive Verhalten eines Systems betrachten, das aus einer beliebigen Zahl s von Einzelteilchen zusammengesetzt ist. Die Massen seien $m_1, m_2 \ldots m_s$, die Ladungen $e_1, e_2 \ldots e_s$; die Ruhelagen seien X_1, Y_1, Z_1; X_2, Y_2, Z_2; $\ldots X_s, Y_s, Z_s$. Bei einer bestimmten Normalschwingung des Systems sollen für die Verrückung der Teilchen aus den Ruhelagen die Beziehungen (23), (24) gelten (jedoch ohne die Beschränkung auf die dort angegebenen speziellen Werte von i und k). Die Verrückungskomponenten (23) gelten zunächst für ein im Molekül festes Koordinatensystem y, x, z. Um die Einflüsse verschiedener Orientierungen zu untersuchen, ist es notwendig, dem Molekül gegen den einfallenden Lichtstrahl, also gegen ein raumfestes Koordinatensystem U, V, W verschiedene Orientierungen zu geben. Das raumfeste Koordinatensystem U, V, W soll mit dem molekülfesten System x, y, z den Ursprung gemeinsam haben (Fig. 6). Das auf das Modell zur Einwirkung gelangende rechts (oder links-) zirkulare Licht pflanze sich in Richtung der positiven W-Achse fort. Die Komponenten der elektrischen Feldstärke in der U- bzw. V- bzw. W-Richtung sind dann für rechtszirkulares Licht:

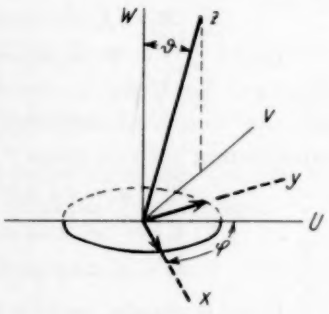


Fig. 6.

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E}_U^r &= \mathfrak{E}_0 \cos\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi W}{\lambda}\right) \\ \mathfrak{E}_V^r &= -\mathfrak{E}_0 \cos\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi W}{\lambda}\right); \quad \mathfrak{E}_W^r = 0 \end{aligned}\right\}$$

und für linkszirkulares Licht: (26)

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E}_U^l &= \mathfrak{E}_0 \cos\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi W}{\lambda}\right) \\ \mathfrak{E}_V^l &= \mathfrak{E}_0 \cos\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi W}{\lambda}\right); \quad \mathfrak{E}_W^l = 0. \end{aligned}\right\}$$

Genau wie bei der früheren Untersuchung der Richtungsabhängigkeit der optischen Aktivität eines vereinfachten Modelles (loc. cit.) geben wir der im Molekül festen z-Achse gegenüber der raumfesten W-Achse einen Winkel ϑ in solcher Weise, dass die Projektion der z-Achse auf die $U-V$-Ebene mit der V-Achse zusammenfällt (Fig. 6). Andere Richtungen dieser Projektion in der $U-V$-Ebene brauchen wir aus Symmetriegründen nicht zu untersuchen (loc. cit.). Den Winkel, den die x-Achse mit der U-Achse einschliesst, bezeichnen wir mit φ. Die W-Koordinaten der Ruhelagen der Einzelteilchen des Systems werden dann:

$$W_i = X_i \sin\varphi \sin\vartheta - Y_i \cos\varphi \sin\vartheta + Z_i \cos\vartheta. \tag{27}$$

Die U-, V-, W-Komponenten der Verschiebung des $i$ten Teilchens aus der Ruhelage bezeichnen wir mit u_i', v_i', w_i'. Sie bestimmen sich aus den Verschiebungskomponenten im molekülfesten Koordinatensystem (23) vermöge:

$$\left.\begin{aligned} u_i' &= x_i' \cos\varphi + y_i' \sin\varphi \\ v_i' &= -x_i' \sin\varphi \cos\vartheta + y_i' \cos\varphi \cos\vartheta + z_i' \sin\vartheta \\ w_i' &= x_i' \sin\varphi \sin\vartheta - y_i' \cos\varphi \sin\vartheta + z_i' \cos\vartheta. \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Die Amplitude, welche die $k$te Eigenschwingung unter dem Einfluss der Kraft (26) erhält, ergibt sich daraus, dass die Ableitung der Gesamtenergie nach der Zeit gleich der pro Zeiteinheit von den äusseren Kräften an jeder einzelnen Eigenschwingung geleisteten Arbeit ist, also z. B. für rechtszirkulares Licht:

$$\frac{d}{dt}(L+U) = \sum_k \dot{\xi}_k \mathfrak{K}_{\xi_k}^r = -\sum_k \dot{\xi}_k \frac{\partial \Phi^r}{\partial \xi_k},$$

oder da:

$$L + U = \sum_k \left(\frac{1}{2}\dot{\xi}_k^2 + \frac{1}{2}\varkappa_k \xi_k^2\right)$$

kommt für jeden Index k einzeln:

$$\ddot{\xi}_k + \varkappa_k \xi_k = \mathfrak{K}_{\xi_k}^r = -\frac{\partial \Phi^r}{\partial \xi_k} = \mathfrak{E}_0 a_{\xi_k}^r \cos(2\pi\nu t + \beta). \tag{29}$$

Zur Bestimmung von $\mathfrak{R}^r_{\xi_k}$ haben wir:

$$\left.\begin{aligned}
-\frac{\partial \Phi^r}{\partial \xi_k} &= -\sum_i \left(\frac{\partial \Phi^r}{\partial x_i'}\frac{\partial x_i'}{\partial \xi_k} + \frac{\partial \Phi^r}{\partial y_i'}\frac{\partial y_i'}{\partial \xi_k} + \frac{\partial \Phi^r}{\partial z_i'}\frac{\partial z_i'}{\partial \xi_k}\right)\\
\frac{\partial \Phi^r}{\partial x_i'} &= \frac{\partial \Phi^r}{\partial u_i'}\frac{\partial u_i'}{\partial x_i'} + \frac{\partial \Phi^r}{\partial v_i'}\frac{\partial v_i'}{\partial x_i'} + \frac{\partial \Phi^r}{\partial w_i'}\frac{\partial w_i'}{\partial x_i'}\\
&= \frac{\partial \Phi^r}{\partial u_i'}\cos\varphi - \frac{\partial \Phi^r}{\partial v_i'}\sin\varphi\cos\vartheta + \frac{\partial \Phi^r}{\partial w_i'}\sin\varphi\sin\vartheta\\
\frac{\partial \Phi^r}{\partial y_i'} &= \frac{\partial \Phi^r}{\partial u_i'}\sin\varphi + \frac{\partial \Phi^r}{\partial v_i'}\cos\varphi\cos\vartheta - \frac{\partial \Phi^r}{\partial w_i'}\cos\varphi\sin\vartheta\\
\frac{\partial \Phi^r}{\partial z_i'} &= \frac{\partial \Phi^r}{\partial v_i'}\sin\vartheta + \frac{\partial \Phi^r}{\partial w_i'}\cos\vartheta\\
-\frac{\partial \Phi^r}{\partial u_i'} &= e_i\mathfrak{E}_0\cos\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi W_i}{\lambda}\right);\quad -\frac{\partial \Phi^r}{\partial v_i'} = -e_i\mathfrak{E}_0\sin\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi W_i}{\lambda}\right);\\
\frac{\partial \Phi^r}{\partial W_i'} &= 0,
\end{aligned}\right\} \quad (30)$$

woraus folgt:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial \Phi^r}{\partial x_i'} &= -e_i\mathfrak{E}_0\cos\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi W_i}{\lambda}\right)\cos\varphi - e_i\mathfrak{E}_0\sin\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi W_i}{\lambda}\right)\sin\varphi\cos\vartheta\\
\frac{\partial \Phi^r}{\partial y_i'} &= -e_i\mathfrak{E}_0\cos\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi W_i}{\lambda}\right)\sin\varphi + e_i\mathfrak{E}_0\sin\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi W_i}{\lambda}\right)\cos\varphi\cos\vartheta\\
\frac{\partial \Phi^r}{\partial z_i'} &= e_i\mathfrak{E}_0\sin\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi W_i}{\lambda}\right)\sin\vartheta
\end{aligned}\right\}$$

und mit Berücksichtigung von (23) für rechtszirkulares (oberes Vorzeichen) bzw. für linkszirkulares Licht (unteres Vorzeichen):

$$\left.\begin{aligned}
&-\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \xi_k}\right)^{\mathrm{I}}_{(I)}\\
&= \sum_{i=1}^{s}\Bigg[\frac{\alpha_{ik}e_i\mathfrak{E}_0}{\sqrt{m_i}}\left\{\cos\varphi\cos\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi W_i}{\lambda}\right) \underset{(-)}{+} \sin\varphi\cos\vartheta\sin\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi W_i}{\lambda}\right)\right\}\\
&\quad + \frac{\beta_{ik}e_i\mathfrak{E}_0}{\sqrt{m_i}}\left\{\sin\varphi\cos\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi W_i}{\lambda}\right) \underset{(+)}{-} \cos\varphi\cos\vartheta\sin\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi W_i}{\lambda}\right)\right\}\\
&\quad + \frac{\gamma_{ik}e_i\mathfrak{E}_0}{\sqrt{m_i}}\left\{\underset{(+)}{-}\sin\vartheta\sin\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi W_i}{\lambda}\right)\right\}\Bigg].
\end{aligned}\right\} \quad (31)$$

Die Grösse W_i in diesen Gleichungen ist aus (27) zu entnehmen. Zur Abkürzung setzen wir noch:

$$\frac{e_i^2}{m_i} = \frac{e^2}{m}f_i \quad (32)$$

$$\frac{2\pi W_i}{\lambda} = \delta_i. \quad (33)$$

Für die in (29) eingeführte Grösse $a^r_{\xi_k}$ (bzw. für die entsprechende Grösse für linkszirkulares Licht: $a^l_{\xi_k}$; unteres Vorzeichen) kommt dann:

$$\left(a^{r\,(l)}_{\xi_k}\right)^2 = \frac{e^2}{m}\Big\{\sum_i f_i[\alpha_{ik}^2(\cos^2\varphi+\sin^2\varphi\cos^2\vartheta)+\beta_{ik}^2(\sin^2\varphi+\cos^2\varphi\cos^2\vartheta)+\gamma_{ik}^2\sin^2\vartheta$$
$$+2\alpha_{ik}\beta_{ik}\sin\varphi\cos\varphi\sin^2\vartheta-2\alpha_{ik}\gamma_{ik}\sin\varphi\sin\vartheta\cos\vartheta+2\beta_{ik}\gamma_{ik}\cos\varphi\sin\vartheta\cos\vartheta]$$
$$+2\sum_{i<l}(i,l)\sqrt{f_i f_l}[\alpha_{ik}\alpha_{lk}(\cos^2\varphi+\sin^2\varphi\cos^2\vartheta)+\beta_{ik}\beta_{lk}(\sin^2\varphi+\cos^2\varphi\cos^2\vartheta)$$
$$+\gamma_{ik}\gamma_{lk}\sin^2\vartheta$$
$$+(\alpha_{ik}\beta_{lk}+\alpha_{lk}\beta_{ik})\sin\varphi\cos\varphi\sin^2\vartheta-(\alpha_{ik}\gamma_{lk}+\alpha_{lk}\gamma_{ik})\sin\varphi\sin\vartheta\cos\vartheta$$
$$+(\beta_{ik}\gamma_{lk}+\beta_{lk}\gamma_{ik})\cos\varphi\sin\vartheta\cos\vartheta]\cdot\cos(\vartheta_i-\vartheta_l)$$
$$\underset{(-)}{+2\sum_{i<l}}(i,l)\sqrt{f_i f_l}[(\alpha_{ik}\beta_{lk}-\alpha_{lk}\beta_{ik})\cos\vartheta+(\alpha_{ik}\gamma_{lk}-\alpha_{lk}\gamma_{ik})\cos\varphi\sin\vartheta$$
$$+\beta_{ik}\gamma_{lk}-\beta_{lk}\gamma_{ik})\sin\varphi\sin\vartheta]\sin(\vartheta_l-\vartheta_i)\Big\}. \tag{34}$$

$(a^l_{\xi_k})^2$ unterscheidet sich also von $(a^r_{\xi_k})^2$ nur durch das Vorzeichen des letzten Gliedes, welches Minus anstatt Plus heisst. Wie in früheren Arbeiten ausführlich gezeigt wurde (loc. cit.), bestimmt sich der Beitrag der ξ_k-Schwingung zum Brechungsindex bzw. zur Absorption von rechtszirkularem Licht aus $(a^r_{\xi_k})^2$ vermöge:

$$(n_r-1)_{\xi_k} = \frac{N}{4\pi}\left(a^r_{\xi_k}\right)^2\frac{\nu_k^2-\nu^2}{(\nu_k^2-\nu^2)^2+\nu^2\nu_k'^2} \tag{35}$$

$$(\varepsilon_r)_{\xi_k} = \frac{N}{c}\left(a^r_{\xi_k}\right)^2\frac{\nu^2\nu_k'}{(\nu_k^2-\nu^2)^2+\nu^2\nu_k'^2}. \tag{36}$$

(N = Anzahl Teilchen pro Kubikzentimeter, $\nu_k = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\varkappa_k}$; ν_k' = Halbwertsbreite). Analoge Beziehungen gelten für linkszirkulares Licht. Der Beitrag der Schwingung ξ_k zur optischen Drehung pro Zentimeter ist:

$$\frac{\pi}{\lambda}(n_l-n_r). \tag{37a}$$

Der Zirkulardichroismus im Gebiet der ξ_k-Absorptionsbande ist $\varepsilon_l-\varepsilon_r$ und der Anisotropiefaktor ist

$$\frac{\varepsilon_l-\varepsilon_r}{\frac{1}{2}(\varepsilon_l+\varepsilon_r)} = g. \tag{37b}$$

Alle diese Grössen können an Hand der Beziehung (34) sofort angegeben werden.

Aus (34) erhalten wir:

$$(a^l_{\xi_k})^2-(a^r_{\xi_k})^2 = 4\frac{e^2}{m}\sum_{i<l}(i,l)\sqrt{f_i f_l}\sin(\vartheta_i-\vartheta_l)[(\alpha_{ik}\beta_{lk}-\alpha_{lk}\beta_{ik})\cos\vartheta$$
$$+(\alpha_{ik}\gamma_{lk}-\alpha_{lk}\gamma_{ik})\cos\varphi\sin\vartheta+(\beta_{ik}\gamma_{lk}-\beta_{lk}\gamma_{ik})\sin\varphi\sin\vartheta] \tag{38}$$

$$\frac{1}{2}\left(a^l_{\xi_k}\right)^2+\frac{1}{2}\left(a^r_{\xi_k}\right)^2=\frac{e^2}{m}\Big\{\sum_i f_i\big[\alpha_{ik}^2(\cos^2\varphi+\sin^2\varphi\cos^2\vartheta)+\beta_{ik}^2(\sin^2\varphi+\cos^2\varphi\cos^2\vartheta)+\gamma_{ik}^2\sin^2\vartheta+2\alpha_{ik}\beta_{ik}\sin\varphi\cos\varphi\sin^2\vartheta-\alpha_{ik}\gamma_{ik}\sin\varphi\sin\vartheta\cos\vartheta+\beta_{ik}\gamma_{ik}\cos\varphi\sin\vartheta\cos\vartheta\big]+2\sum_{i<l}(i,l)\sqrt{f_i f_l}\big[(\alpha_{ik}\beta_{lk}+\alpha_{lk}\beta_{ik})\sin\varphi\cos\varphi\sin^2\vartheta-(\alpha_{ik}\gamma_{lk}+\alpha_{lk}\gamma_{ik}\sin\varphi\sin\vartheta\cos\vartheta+(\beta_{ik}\gamma_{lk}-\beta_{lk}\gamma_{ik})\cos\varphi\sin\varphi\cos\vartheta\big]\cos(\delta_i-\delta_l).\Big\} \tag{39}$$

Diese Beziehungen gestatten, das Drehungsvermögen beliebig beschaffener Schwingungen für beliebige, aber für die betrachteten Modelle gleichartige Orientierungen gegen den Lichtstrahl zu bestimmen. Sie sind exakt, auch für den Fall, dass die Wellenlänge des einfallenden Lichtes von derselben Grössenordnung oder gar kleiner ist als die Abmessungen des Moleküls. Sie gelten auch unabhängig davon, ob das Streumoment Dipolcharakter oder Quadrupolcharakter hat. Im vorliegenden Falle, wo die optischen Eigenschaften in Lösungen untersucht werden, ist sowohl von (38) wie von (39) der räumliche Mittelwert zu bilden, wenn die beobachtbare optische Drehung aus (37a) und der beobachtbare Anisotropiefaktor aus (37b) [unter Benutzung von (35) und (36)] bestimmt werden soll. Man hat zu diesem Zwecke den in (38) bzw. (39) rechts stehenden Ausdruck mit $\frac{\sin\vartheta\,d\varphi\,d\vartheta}{4\pi}$ zu multiplizieren und das entstehende Produkt von $\vartheta=0$ bis π, und von $\varphi=0$ bis 2π zu integrieren.

Man hat dabei zu berücksichtigen, dass nach (27) und (33)

$$\sin(\delta_i-\delta_l)=\sin\frac{2\pi}{\lambda}\{(X_i-X_l)\sin\varphi\sin\vartheta-(Y_i-Y_l)\cos\varphi\sin\vartheta+(Z_i-Z_l)\cos\vartheta\}$$

ist, so dass $\sin(\delta_i-\delta_l)$ wie auch $\cos(\delta_i-\delta_l)$ sowohl von φ wie von ϑ abhängig sind.

Die entstehenden Integrale lassen sich noch etwas vereinfachen, indem man erhält:

$$\begin{aligned}&\left(a^l_{\xi_k}\right)^2-\left(a^r_{\xi_k}\right)^2\\&=\frac{e^2}{\pi m}\sum_{i<l}(i,l)\sqrt{f_i f_l}\int_{\vartheta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi}\Big[(\alpha_{ik}\beta_{lk}-\alpha_{lk}\beta_{ik})\cos\Big\{\sqrt{(X_i-X_l)^2+(Y_i-Y_l)^2}\\&\cdot\frac{2\pi}{\lambda}\sin\vartheta\sin\varphi\Big\}\cdot\sin\Big\{\frac{2\pi}{\lambda}(Z_i-Z_l)\cos\vartheta\Big\}\cdot\sin\vartheta\cos\vartheta+(\alpha_{ik}\gamma_{lk}-\alpha_{lk}\gamma_{ik})\\&\cos\Big\{\frac{2\pi}{\lambda}(X_i-X_l)\sin\vartheta\sin\varphi\Big\}\sin\Big\{\frac{2\pi}{\lambda}(Y_i-Y_l)\sin\vartheta\cos\varphi\Big\}\cos\Big\{\frac{2\pi}{\lambda}(Z_i-Z_l)\cos\vartheta\Big\}\\&\cos\varphi\sin^2\vartheta+(\beta_{ik}\gamma_{lk}-\beta_{lk}\gamma_{ik})\cdot\sin\Big\{\frac{2\pi}{\lambda}(X_i-X_l)\sin\vartheta\sin\varphi\Big\}\\&\cdot\cos\Big\{\frac{2\pi}{\lambda}(Y_i-Y_l)\sin\vartheta\cos\varphi\Big\}\cdot\cos\Big\{\frac{2\pi}{\lambda}(Z_i-Z_l)\cos\vartheta\Big\}\sin\varphi\sin^2\vartheta\Big]\,d\varphi\,d\vartheta.\end{aligned} \tag{38a}$$

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{2}\left(\overline{a_{\xi_k}^{l}}\right)^2+\frac{1}{2}\left(\overline{a_{\xi_k}^{r}}\right)^2=\frac{e^2}{4\pi m}\Bigg\{&\sum_i f_i\frac{8\pi}{3}\left(\alpha_{ik}^2+\beta_{ik}^2+\gamma_{ik}^2\right)\\&+2\sum_{i<l}(i,l)\int_{\vartheta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi}\Big[\Big(\alpha_{ik}\alpha_{lk}\left[\cos^2\varphi+\sin^2\varphi\cos^2\vartheta\right]\\&+\beta_{ik}\beta_{lk}\left[\sin^2\varphi+\cos^2\varphi\cos^2\vartheta\right]+\gamma_{ik}\gamma_{lk}\sin^2\vartheta\Big)\\&\cdot\sin\vartheta\cos\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(X_i-X_l)\sin\vartheta\sin\varphi\right\}\\&\cdot\cos\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(Y_i-Y_l)\sin\vartheta\cos\varphi\right\}\cos\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(Z_i-Z_l)\cos\vartheta\right\}\\&+(\alpha_{ik}\beta_{lk}+\alpha_{lk}\beta_{ik})\sin^3\vartheta\sin\varphi\cos\varphi\sin\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(X_i-X_l)\sin\vartheta\sin\varphi\right\}\\&\cdot\sin\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(Y_i-Y_l)\sin\vartheta\cos\varphi\right\}\Big]\,d\varphi\,d\vartheta\Bigg\}.\end{aligned}\right\}\tag{39a}$$

Der Wert der Integrale lässt sich nicht explizite angeben; er kann aber durch Reihenentwicklung beliebig genau bestimmt werden, wobei zu beachten ist, dass die Grössen $\frac{X_i-X_l}{\lambda}$, $\frac{Y_i-Y_l}{\lambda}$, $\frac{Z_i-Z_l}{\lambda}$ im allgemeinen als kleine Grössen anzusehen sind. Wenn man die Quadrate dieser kleinen Grössen vernachlässigt, erhält man aus (38a):

$$\left.\begin{aligned}\left(\overline{a_{\xi_k}^{l}}\right)^2-\left(\overline{a_{\xi_k}^{r}}\right)^2=\frac{8\pi e^2}{3m\lambda}\sum_{i<l}(i,l)\sqrt{f_i f_l}\left[(\alpha_{ik}\beta_{lk}-\alpha_{lk}\beta_{ik})(Z_i-Z_l)\right.\\\left.-(\alpha_{ik}\gamma_{lk}-\alpha_{lk}\gamma_{ik})(Y_i-Y_l)+(\beta_{ik}\gamma_{lk}-\beta_{lk}\gamma_{ik})(X_i-X_l)\right],\end{aligned}\right\}\tag{40}$$

und aus (39a):

$$\frac{1}{2}\left(\overline{a_{\xi_k}^{l}}\right)^2+\frac{1}{2}\left(\overline{a_{\xi_k}^{r}}\right)^2=\frac{2}{3}\frac{e^2}{m}\left[\left(\sum_i\alpha_{ik}\sqrt{f_i}\right)^2+\left(\sum_i\beta_{ik}\sqrt{f_i}\right)^2+\left(\sum_i\gamma_{ik}\sqrt{f_i}\right)^2\right].\tag{41}$$

Man hat also nach (35), (36) und (37a, b): Drehungsbeitrag der ξ_k-Schwingung zur Drehung pro Zentimeter:

$$\left.\begin{aligned}(\varphi)_{\xi_k}=\frac{2\pi Ne^2}{3m\lambda}\sum_{i<l}(i,l)\sqrt{f_i f_l}\left[(\alpha_{ik}\beta_{lk}-\alpha_{lk}\beta_{ik})(Z_i-Z_l)-(\alpha_{ik}\gamma_{lk}-\alpha_{lk}\gamma_{ik})(Y_i-Y_l)\right.\\\left.+(\beta_{ik}\gamma_{lk}-\beta_{lk}\gamma_{ik})(X_i-X_l)\right]\frac{\nu_k^2-\nu^2}{(\nu_k^2-\nu^2)^2+\nu^2\nu_k'^2}.\end{aligned}\right\}\tag{42}$$

und

$$\left.\begin{aligned}(\varepsilon)_{\xi_k}=\frac{2}{3}\frac{Ne^2}{mc}\left[\left(\sum_i\alpha_{ik}\sqrt{f_i}\right)^2+\left(\sum_i\beta_{ik}\sqrt{f_i}\right)^2\right.\\\left.+\left(\sum_i\gamma_{ik}\sqrt{f_i}\right)^2\right]\frac{\nu^2\nu_k'}{(\nu_k^2-\nu^2)^2+\nu^2\nu_k'^2}.\end{aligned}\right\}\tag{43}$$

ferner:

$$\left.\begin{aligned}(\bar{g})_{\xi_k}=\frac{4\pi}{\lambda}\frac{\sum_{i<l}(i,l)\sqrt{f_i f_l}\left[(\alpha_{ik}\beta_{lk}-\alpha_{lk}\beta_{ik})(Z_i-Z_l)-(\alpha_{ik}\gamma_{lk}-\alpha_{lk}\gamma_{ik})(Y_i-Y_l)\right.}{\left.+(\beta_{ik}\gamma_{lk}-\beta_{lk}\gamma_{ik})(X_i-X_l)\right]}\\\frac{}{\left(\sum_i\alpha_{ik}\sqrt{f_i}\right)^2+\left(\sum_i\beta_{ik}\sqrt{f_i}\right)^2+\left(\sum_i\gamma_{ik}\sqrt{f_i}\right)^2},\end{aligned}\right\}\tag{44}$$

und aus (43) durch Vergleich mit bekannten Beziehungen (loc. cit.):

$$(f)_{\bar{z}_k} = \frac{1}{3}\left[\left(\sum_i \alpha_{ik}\sqrt{f_i}\right)^2 + \left(\sum_i \beta_{ik}\sqrt{f_i}\right)^2 + \left(\sum_i \gamma_{ik}\sqrt{f_i}\right)^2\right]. \qquad (45)$$

Auf Grund dieser Beziehungen können also, wenn die eine bestimmte Eigenschwingung charakterisierenden Grössen α_{ik}, β_{ik}, γ_{ik} und ν_k, ν'_k bekannt sind, die gewöhnliche Absorption, der Zirkulardichroismus, die optische Drehung und der Anisotropiefaktor sowohl für bestimmte Orientierungen wie für das Mittel aus sämtlichen Orientierungen bestimmt werden. Die Beziehungen (40) bis (45) sind Annäherungen. Für ihre Anwendung muss vorausgesetzt werden, dass das Molekül sehr klein gegenüber der Lichtwellenlänge ist und dass das Streumoment der Absorptionsbande Dipolcharakter, nicht aber Quadrupolcharakter usw. besitzt. Die Beziehungen (34) bis (39) dagegen beanspruchen genaue Gültigkeit. Man wird auf sie zurückgreifen müssen, wenn die Molekülabmessungen nicht mehr klein gegenüber der Lichtwellenlänge sind, oder wenn das Streumoment der Absorptionsbande Quadrupolcharakter oder noch höheren Multipolcharakter besitzt. Die in (38a) und (39a) angedeutete Integration ist dann mit der jeweils geforderten Annäherung durchzuführen. Nur in ganz besonders einfachen Fällen lässt sich das Ergebnis derselben in geschlossener Form angeben. Ein solcher Fall lag bei dem einfachsten, aus zwei Teilen bestehenden System vor[1]) und gibt zu den dort gegebenen Betrachtungen Anlass. Für die Anwendungen, die wir im folgenden machen, begnügen wir uns mit den Näherungen (40) bis (45)[2]). Die Beziehungen (43) und (45) sind längst bekannt. Die Näherung (42) stimmt mit einer von Born[3]) angegebenen Beziehung überein, so dass also die beiden Betrachtungsweisen trotz grosser Unterschiede in der Durchführung ein übereinstimmendes Ergebnis liefern. Für die Diskussion des vorliegenden Problems waren aber die vorstehenden Betrachtungen trotz dieser Übereinstimmung notwendig, weil die im Anschluss an (24) erwähnten Orthogonalitätsbeziehungen zwischen den α_{ik}, β_{ik}, γ_{ik} nicht erfüllt sind (während bei Born das Gegenteil vorausgesetzt wird) und

[1]) W. Kuhn und K. Bein, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 406. 1933. [2]) Nur für die Diskussion singulärer Fälle wird auf (34) bis (39) zu verweisen sein. [3]) M. Born, Ann. Physik **55**, 177. 1918; vgl. auch R. Gans, Z. Physik **17**, 353. 1923; **27**, 164. 1924; Ann. Physik **79**, 548. 1926.

ausserdem deswegen, weil die Ausdehnung der Betrachtungen auf den Fall von Quadrupolbanden (exakte Lösung anstatt der Näherung) mit Hinblick auf sonst auftretende Paradoxien notwendig ist.

Anwendung der allgemeinen Beziehungen auf das Modell Fig. 4 und Vergleich mit der Erfahrung.

Auf Grund von (22), (23) und der Beziehung (9) ist es jetzt an Hand von (40) bis (45) leicht, Intensität und Anisotropiefaktor der an dem Modell Fig. 4 zu erwartenden Absorptionsbanden anzugeben. Wir tun dies im folgenden nur für die Banden ξ_1, ξ_2 und ξ_3, weil nur sie im Sichtbaren liegen und in unserer Messung untersucht wurden. Wir erhalten:

$$\left.\begin{aligned} f_{\xi_1} &= \frac{1}{3}\left[f_0 \cos^2\alpha + 2f_1 \sin^2\alpha - 2\sqrt{2}\sqrt{f_0 f_1}\sin\alpha\cos\alpha\right] \\ f_{\xi_2} &= f_{\xi_3} = \frac{1}{3}\left[f_0\cos^2\beta + \frac{1}{2}f_1\sin^2\beta - \sqrt{2}\sqrt{f_0 f_1}\sin\beta\cos\beta\right] \end{aligned}\right| \quad (46)$$

$$\left.\begin{aligned} f_{\xi_1} g_{\xi_1} &= \frac{4\pi}{3\lambda} a\left[-\sqrt{f_0 f_1}\sin\alpha\cos\alpha + \sqrt{2} f_1 \sin^2\alpha\right] \\ f_{\xi_2} g_{\xi_2} &= f_{\xi_3} g_{\xi_3} = \frac{4\pi}{3\lambda} a\left[\sqrt{f_0 f_1}\sin\beta\cos\beta - \frac{1}{\sqrt{2}} f_1 \sin^2\beta\right]. \end{aligned}\right| \quad (47)$$

Die Intensitäten (46) sind selbstverständlich positive Grössen und könnten, wie ersichtlich, als Quadrate geschrieben werden[1]). Die Grössen (47) sind die Zähler des Anisotropiefaktors jeder einzelnen Bande und damit proportional der Grösse des Drehungsbeitrages dieser Banden. Diese Beiträge sind für Spektrallinien, die sich auf der langwelligen Seite der Absorptionsbande (ξ_1 oder ξ_2) befinden, positiv, wenn der Ausdruck (47) einen positiven Wert erhält (positiver Cotton-Effekt), und negativ, wenn der Ausdruck (47) < 0 wird (negativer Cotton-Effekt). Aus der Gestalt von (47) ist ersichtlich, dass der Anisotropiefaktor der verschiedenen Absorptionsbanden so-

[1]) Man hat z. B.:

$$f_{\xi_1} = \frac{1}{3}\left[\sqrt{f_0}\cos\alpha - \sqrt{2}\sqrt{f_1}\sin\alpha\right]^2;\quad g_{\xi_1} = -\frac{4\pi a}{\lambda}\frac{\sqrt{f_1}\sin\alpha}{\sqrt{f_0}\cos\alpha - \sqrt{2}\sqrt{f_1}\sin\alpha};$$

der Fall $\sqrt{f_0}\cos\alpha = \sqrt{2 f_1}\sin\alpha$ muss von der Diskussion ausgeschlossen werden, weil sonst die Intensität 0, der Anisotropiefaktor unendlich würde; er entspricht dem Vorliegen reiner Quadrupolbanden; in diesem Falle, ja schon für sehr kleine Werte von $\sqrt{f_0}\cos\alpha - \sqrt{2 f_1}\sin\alpha$ oder $\sqrt{f_0}\cos\beta - \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{f_1}\sin\beta$, sind die Beziehungen (46), (47) ungültig, weil sie aus den Näherungen (40) bis (45) abgeleitet sind. Es muss dann auf die genau gültigen Beziehungen (38), (39) bzw. (38a), (39a) zurückgegriffen werden. Vgl. Z. physikal. Ch. (B) **22**, 406. 1933.

wohl positiv wie negativ ausfallen kann, je nach der Beschaffenheit der Grössen f_0, f_1, sowie α und β, welch letztere ihrerseits nach (17) und (13) von den Bindungskräften und Koppelungskräften im Molekül abhängig sind.

Der erste Term rechts in den Beziehungen (47) entspringt dem Umstande, dass das Streumoment der Absorptionsbande ξ_1 bzw. ξ_2 bzw. ξ_3 Komponenten sowohl am Zentralatom wie an den peripher angebrachten Resonatoren besitzt. Es gehen nämlich die Amplituden und Ladungen, sowohl des Zentralatoms wie der peripheren Resonatoren in diesen Term ein.

Der zweite Term in (47) entspricht dem Umstande, dass die peripheren Resonatoren Komponenten zum Streumoment liefern, die unter sich räumlich getrennt und gegeneinander gewinkelt sind, was allein für die Erzeugung optischer Aktivität genügen würde. In den zweiten Term gehen nämlich ausschliesslich Ladung und Amplituden der an den peripheren Resonatoren stattfindenden Schwingungen ein. Wenn man die Ladung des an der Stelle des Zentralatoms gebundenen Resonators gleich Null setzen oder vernachlässigen würde ($f_0 = 0$), so würde trotzdem eine optische Aktivität auftreten [die gleich dem zweiten Term in (47) wäre]. Die peripheren Resonatoren nehmen also infolge ihrer Koppelung mit dem Zentralatom die Schwingungsfrequenz des letzteren an, und zwar in solcher Weise, dass sie für sich genommen (also unter nachträglicher Vernachlässigung des Vorhandenseins eines Streumomentes am Zentralatom) eine optisch aktive Bande liefern (Fig. 7). Falls der zweite Term in (47) grösser als der erste sein sollte, ist der eigentliche Sitz der optischen Aktivität vom Zentralatom auf die peripheren Resonatoren übergegangen, und dem Zentralatom käme in solchem Falle nur noch die Aufgabe zu, die peripheren Resonatoren mit einer im Sichtbaren liegenden Frequenz in Schwingung zu setzen. Dass die Schwingung der peripheren Resonatoren für sich genommen im Falle der ξ_1-Schwingung einen positiven COTTON-Effekt liefern muss, kann aus (47) entnommen werden, andererseits aber auch qualitativ aus der Fig. 7 abgelesen werden: Wenn die Schwingung des Zentralatoms vernachlässigt wird, so erkennt man, dass z. B. der erste und zweite periphere Resonator zusammen ein Schwingungsbild ergeben, das dem Schwingungsbilde Fig. 3 ähnlich ist, und man erkennt, dass dasselbe der Fall ist für den ersten und dritten bzw. zweiten und dritten peripheren Resonator. Das Schwingungsbild Fig. 3 aber ergab positive Drehung im Langwelligen.

Der zweite Term in (47) ist nun allerdings proportional $\sin^2\alpha$ bzw. $\sin^2\beta$, und diese Grössen sind, wenn die Koppelung schwach ist (nach Gleichung (17b)], äusserst klein. Im Falle extrem schwacher Koppelung (bei festgehaltenem f_0 und f_1) wären also die zweiten Terme in (47) zu vernachlässigen. Wenn $p>0$, $q>0$ ist [vgl. Gleichung (13)], würde dann die ξ_1-Bande einen negativen, die ξ_2- und ξ_3-Bande einen positiven Dichroismus liefern. Der durchschnittliche Zirkulardichroismus der Gesamtbande

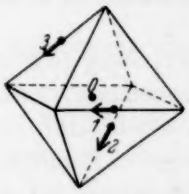


Fig. 7. ξ_1-Schwingung bei Vernachlässigung der am Zentralatom lokalisierten Komponente des Streumomentes. Die peripheren Komponenten unter sich geben Rechtsdrehung im Langwelligen.

$$\frac{f_{\xi_1} g_{\xi_1} + f_{\xi_2} g_{\xi_2} + f_{\xi_3} g_{\xi_3}}{f_{\xi_1} + f_{\xi_2} + f_{\xi_3}}$$

würde proportional $2\sin\beta - \sin\alpha$ werden; nach (17b) würde das grösser als Null sein. Der durchschnittliche Zirkulardichroismus wäre dann positiv (positiver COTTON-Effekt; Rechtsdrehung im langwelligen Teil der Gesamtbande).

Dieser Fall: $g_{\xi_1}<0$, $g_{\xi_2}=g_{\xi_3}>0$ bleibt solange erhalten als gilt:

$$\sqrt{2}\,\mathrm{tg}\,\alpha < \sqrt{\frac{f_0}{f_1}}; \quad \frac{1}{\sqrt{2}}\,\mathrm{tg}\,\beta < \sqrt{\frac{f_0}{f_1}}. \qquad \text{(Fall I)}$$

Nach (17b) wird man im allgemeinen erwarten können, dass $\alpha>\beta$ ist; wenn dabei die Koppelung, insbesondere die zentrale Koppelung q [Gleichung (13)] wächst, wird sowohl α wie β gemäss (17b) zunehmen. Es wird zunächst der Fall eintreten, dass

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\,\mathrm{tg}\,\beta < \sqrt{\frac{f_0}{f_1}} < \sqrt{2}\,\mathrm{tg}\,\alpha \qquad \text{(Fall II)}$$

wird. Wenn das geschieht, wird sowohl g_{ξ_1} wie $g_{\xi_{2,3}}$ positiv, indem dann in der ersten Gleichung (47) der zweite Term, in der zweiten Gleichung der erste Term das Vorzeichen bestimmt. In diesem Fall zerfällt also die gesamte Absorptionsbande ($\xi_1+\xi_2+\xi_3$) in zwei Gebiete, die beide positiven Dichroismus haben, die sich aber durch den Betrag des Anisotropiefaktors unterscheiden. Es wird sich zeigen, dass dieser Fall bei der von uns untersuchten Verbindung verwirklicht ist.

Wenn wir schliesslich die Koppelung noch weiter anwachsen lassen, erhalten wir:

$$\sqrt{\frac{f_0}{f_1}} < \frac{1}{\sqrt{2}}\,\mathrm{tg}\,\beta; \quad \sqrt{\frac{f_0}{f_1}} < \sqrt{2}\,\mathrm{tg}\,\alpha. \qquad \text{(Fall III)}$$

Es ist dann das Vorzeichen des COTTON-Effektes in der ξ_1-Bande positiv, in der $\xi_{2,3}$-Bande negativ. Das Vorzeichen wird hier in allen Fällen durch den zweiten Term der Gleichungen (47) bestimmt. Die modellmässige Bedeutung hiervon (Bestimmtsein des Anisotropiefaktors durch das in den peripheren Resonatoren erzeugte schwingende Moment) ist bereits besprochen worden.

Die Einschränkung auf diese drei Möglichkeiten hatte bereits zur Voraussetzung, dass die Koppelungskoeffizienten (insbesondere q) grösser als Null sind. Die weitere Entscheidung darüber, welche der Möglichkeiten (I), (II) oder (III) realisiert ist, läuft darauf hinaus die Grösse der Koppelungskoeffizienten im Vergleich zu den im Molekül vorhandenen Bindungskräften (k_1 und k_0) abzuschätzen [Gleichung (17)]. Für diese Abschätzung stehen theoretisch die Beziehungen (13) zur Verfügung, in welchen noch f_0 und f_1 sowie der Effektivwert von a gewählt werden kann. Ausserdem geht in (17) noch die Grösse k_1 ein. Für die Wahl dieser Grössen sind wir aber keineswegs frei, sondern es gelten für jede von ihnen verhältnismässig enge Grenzen: $k_1 = 4\pi^2 \nu_1^2$ muss eine im Ultravioletten liegende Frequenz (Eigenfrequenz der freien Schwingung in Oxalsäure) liefern. Wir wählen beispielsweise $\lambda_1 = \frac{c}{\nu_1} = 2500$ Å; f_1 ist die Intensität der den peripheren Resonatoren (Oxalsäure) zukommenden Absorptionsbanden. Bei der Oxalsäure kommen als Absorptionsbanden, die mit der im *Co*-Atom stattfindenden Schwingung zu koppeln sind, im Prinzip alle Absorptionsbanden des Oxalsäuremoleküls in Frage, hauptsächlich aber die im nahen Ultravioletten gelegenen Banden. (Deswegen wurde $\lambda_1 = 2500$ Å gewählt.) Da es sich im Grunde um eine Summe von mehreren verschieden starken Banden handeln wird, werden wir f_1 nicht zu klein ansetzen, z. B. $f_1 = 0{\cdot}2$. a muss von der Grössenordnung der Molekülabmessungen sein, und f_0 wäre die Intensität der am Zentralatom lokalisierten (sichtbaren) Absorptionsbande, und zwar unter der Voraussetzung, dass die Wechselwirkung mit den peripheren Resonatoren zunächst vernachlässigt wird. Da die empirisch beobachtete Absorptionsbande nur einen ganz kleinen f-Wert besitzt ($f = 0{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$), ist für f_0 von vornherein eine kleine Zahl, beispielsweise $f_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ zu setzen. Für a werden wir 10^{-8} cm setzen.

Wenn man diese Zahlen in die obenstehenden Formeln einsetzt, erhält man für das Verhalten der *Co*-Absorptionsbande mit Hinsicht auf die gewöhnliche Absorption und die optische Aktivität folgendes Bild:

Die dem *Co*-Zentralatom zunächst zukommende, bei 6000 Å liegende Absorptionsbande wird in zwei Teile aufgespalten: ξ_1 und $\xi_{2,3}$. Die ξ_1-Bande ist die langwelligere. Die Aufspaltung der ursprünglichen Bande, d. h. die Differenz $\lambda_{\xi_1} - \lambda_{\xi_2}$ beträgt etwa 150 Å. Die beiden Teile, d. h. die ξ_1-Bande und die $\xi_{2,3}$-Bande, unterscheiden sich durch die Intensität und den Anisotropiefaktor. Es wird $f_{\xi_1} = 1{\cdot}43 \cdot 10^{-3}$; $g_{\xi_1} = 3{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$; $f_{\xi_2} = f_{\xi_3} = 1{\cdot}33 \cdot 10^{-4}$; $g_{\xi_2} = g_{\xi_3} = 0{\cdot}56 \cdot 10^{-2}$; $f_{\xi_1} + f_{\xi_2} + f_{\xi_3} = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$.

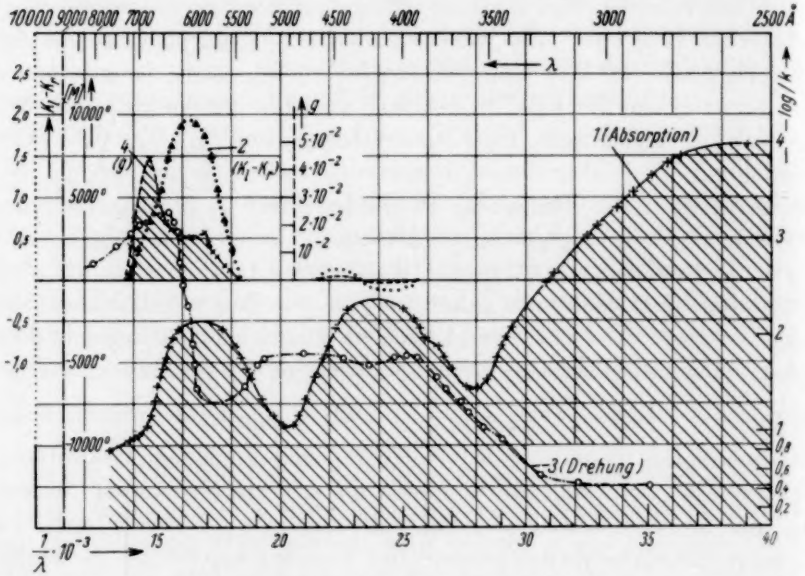


Fig. 8. $[Co(Ox)_3]K_3$ in Wasser ($c \simeq 5 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter). Kurve 1. Absorption: $K = \frac{1}{c \cdot d} \log^{10} \frac{J_0}{J}$; d = Schichtdicke in Zentimeter. Kurve 2. Zirkulardichroismus $= K_l - K_r$. Kurve 3. Molekulare Drehung $= M = \frac{100 \cdot \alpha}{c \cdot d}$; α = abgelesene Drehung in Graden. Kurve 4. Anisotropiefaktor $= g = \frac{K_l - K_r}{K}$.

Der im folgenden durchgeführte Vergleich mit der Erfahrung wird nun zeigen, dass das Bild in qualitativer Hinsicht richtig ist, in quantitativer Beziehung dagegen in einem bestimmten Punkte ergänzt werden muss. Wir haben die Verbindung $[Co(Ox)_3]K_3$ in aktiver Form hergestellt und in Absorption, Drehung und Zirkulardichroismus zwischen $\lambda = 9000$ und $\lambda = 2600$ Å genau gemessen (Fig. 8). Wir betrachten zunächst die bei 6000 Å gelegene Absorptionsbande. Trotzdem in Absorption eine Zusammengesetztheit der Absorptions-

bande nicht zu erkennen ist, ergibt die Untersuchung des Zirkulardichroismus, dass die Bande in mindestens zwei Gebiete zerfällt, die sich stark durch den Anisotropiefaktor unterscheiden (Kurve 4). Der langwellige Teil der Bande ist durch einen bedeutend grösseren Anisotropiefaktor ausgezeichnet ($g = 4{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$) als der mittlere und kurzwellige Teil der Bande ($g = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$). Der Abstand der beiden Gebiete, also die Aufspaltung $\lambda_{\xi_1} - \lambda_{\xi_2}$ ist etwa 700 Å.

Man erkennt, dass die von der Theorie geforderte Aufspaltung der anscheinend homogenen Bande in zwei Teile mit verschieden grossem Anisotropiefaktor tatsächlich vorhanden ist. Diese Übereinstimmung ist von vornherein nicht selbstverständlich, denn bei organischen Verbindungen haben wir in der Regel beobachtet, dass g innerhalb der einzelnen Absorptionsbanden konstant war[1]). Die Änderung von g ist somit an sich überraschend und die gefundene Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch ist als wertvoll zu betrachten. In quantitativer Hinsicht ist die Übereinstimmung zwischen den nach den bisherigen Annahmen berechneten Grössen und der Beobachtung allerdings nicht besonders gut. Sowohl die beobachtete Aufspaltung $\lambda_{\xi_1} - \lambda_{\xi_2}$ wie die beobachteten Anisotropiefaktoren g_{ξ_1} und $g_{\xi_2,3}$ sind grösser als die nach der obigen Rechnung erhaltenen Grössen. Die Abweichung namentlich betreffend die Bandenaufspaltung $\lambda_{\xi_1} - \lambda_{\xi_2}$ deutet darauf hin, dass die Koppelungskoeffizienten grösser sind, als oben angenommen wurde. Nun wurde bereits erwähnt (vgl. S. 345), dass insbesondere die zentrale Koppelung q in der obigen Abschätzung vermutlich zu klein angesetzt wurde, indem bei der Wechselwirkung des Zentralatoms mit den peripheren Resonatoren die Ausdehnung des Zentralatoms selbst zu berücksichtigen wäre, ein Umstand, der einer Verkleinerung des effektiven Wertes von a für die Berechnung von q nach Gleichung (13) gleichkommt. Wenn man bedenkt, dass die Grösse $\lambda_{\xi_1} - \lambda_{\xi_2}$ proportional $\left(\frac{1}{a}\right)^6$ ist, so erkennt man, dass durch Herabsetzung des Effektivwertes von a von 10^{-8} cm auf $0{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ cm die zu erwartende Bandenaufspaltung ganz bedeutend heraufgesetzt wird. Auch die Werte der Anisotropiefaktoren im Gebiete λ_{ξ_1} und λ_{ξ_2}

[1]) W. Kuhn und E. Braun, Z. physikal. Ch. (B) 8, 445. 1930. St. Mitchell und St. B. Cormack, J. chem. Soc. London **1932**, 415. T. M. Lowry und H. Hudson, Phil. Trans. (A) **232**, 117. 1933.

werden durch diese Annahme den beobachteten g-Werten nahe gebracht. Wenn man beispielsweise setzt: $f_0 = 3 \cdot 10^{-3}$, $\lambda_0 = 5000$ Å, $f_1 = 2 \cdot 10^{-2}$, $\lambda_1 = 2200$ Å, $a = 2 \cdot 10^{-8}$ cm [entspricht etwa den bei der Röntgenanalyse solcher Verbindungen erhaltenen Daten; zur Verwendung in Gleichung (47)], $q = \frac{e^2}{m} \frac{\sqrt{f_0 f_1}}{\sqrt{2}\, a'^3}$, $p = \frac{e^2}{m} f_1 \frac{1}{12 a'^3 \sqrt{3}}$, und wenn man hier zur Berechnung von p und q den effektiven a'-Wert gleich $0{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ cm macht, so erhält man durch Einsetzen in (46) und (47):

$$f_{\xi_1} = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-5};\quad g_{\xi_1} = 4 \cdot 10^{-2};\quad f_{\xi_2} = f_{\xi_3} = 0{\cdot}42 \cdot 10^{-3};\quad g_{\xi_2} = g_{\xi_3} = 4 \cdot 10^{-3};$$

$$\lambda_{\xi_1} - \lambda_{\xi_2} = 1600 \text{ Å},$$

während die experimentell beobachteten Werte sind:

$$(f_{\xi_1})_{\text{beob}} = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-5};\ (g_{\xi_1})_{\text{beob}} = 4{\cdot}5 \cdot 10^{-2};\ (f_{\xi_2})_{\text{beob}} = 0{\cdot}45 \cdot 10^{-3};$$

$$(g_{\xi_2})_{\text{beob}} = 15 \cdot 10^{-3};\ (\lambda_{\xi_1} - \lambda_{\xi_2})_{\text{beob}} \simeq 700 \text{ Å}.$$

Die Übereinstimmung könnte durch passende Wahl der zur Verfügung stehenden wählbaren Grössen (namentlich f_1, λ_1 und a') leicht noch verbessert werden.

Wir stellen also fest, dass die Intensität, das Zerfallen einer Absorptionsbande in zwei Gebiete mit verschiedenem Anisotropiefaktor, die Grösse und das Vorzeichen des Anisotropiefaktors und die Wellenlängendifferenz zwischen den beiden Gebieten unter plausiblen Annahmen über die in unserem Modell vorkommenden Grössen ungefähr richtig berechnet werden können.

An der untersuchten Substanz ist noch eine zweite, bei $\lambda = 4200$ Å gelegene Absorptionsbande gemessen worden (Fig. 8). Sie zeigt ebenfalls in Absorption keine merkbare Aufspaltung in Teilgebiete. Die von der Theorie geforderte Aufspaltung zeigt sich aber wieder beim Zirkulardichroismus. Die Bande zerfällt in zwei Teilgebiete, von denen das längerwellige positiven, das kürzerwellige negativen Dichroismus hat. Es liegt demgemäss der oben geschilderte Fall (III) vor. Er entspricht dem Vorliegen einer gegenüber der ersten Bande etwas verstärkten Koppelung oder vergrössertem Werte von f_1. Weil es sich hier um einen ganz neuen Elektronensprung beim *Co*-Atom handelt, ist ein derartiges Verhalten als durchaus möglich vorauszusehen. Mit den beispielsweisen Konstanten: $\lambda_0 = 4000$ Å, $f_0 = 3 \cdot 10^{-3}$, $\lambda_1 = 2200$ Å, $f_1 = 0{\cdot}5$, $a = 10^{-8}$, $a' = 10^{-8}$ cm würde man ein den Beobachtungen in groben Zügen entsprechendes Bild berechnen, indem man dann

hätte $f_{\xi_1} = 10^{-2}$, $g_{\xi_1} = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$; $f_{\xi_2} + f_{\xi_3} = 0{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$, $g_{\xi_{2,3}} = 1 \cdot 10^{-2}$. Auch hier ist zu sagen, dass die Übereinstimmung durch Wahl der verfügbaren Konstanten sehr viel besser gemacht werden könnte, was aber keinen grossen Zweck hätte. Wichtig ist, dass auch das optisch aktive Verhalten in diesem zweiten Absorptionsgebiet (positiver Dichroismus im langwelligen Teil, negativer im kurzwelligen) auf Grund desselben Modelles und unter der Annahme, dass die Konstanten p und $q > 0$ sind, zwanglos erhalten werden kann.

Auf eine genaue Übereinstimmung von Zahlenwerten, ja nicht einmal darauf, dass das Absorptionsgebiet in gerade zwei Teile mit verschiedenem Dichroismus aufspaltet (nicht etwa in drei) möchten wir keinen zu grossen Wert legen. Unser Modell ist ja reichlich idealisiert. Die Linearität der peripheren Resonatoren ist nur eine schlechte Annäherung und die angenommene Isotropie (dreifache Entartung) des Zentralatoms braucht auch nicht streng den Tatsachen zu entsprechen.

Eine Übereinstimmung der charakteristischen Eigenschaften unseres Modelles mit dem tatsächlichen optisch aktiven Verhalten der Verbindung $K_3[Co(Ox)_3]$ ist aber vorhanden, so dass man geneigt sein möchte, das Modell in bezug auf das Vorzeichen der zu erwartenden Drehung als richtig anzusehen. In diesem Falle führt der Vergleich unserer Berechnung mit dem experimentellen Befunde zu dem Ergebnis, dass der im gelben Lichte (Na_D-Licht) links, im roten (7000 Å) rechtsdrehende Antipode des $[Co(Ox)_3]K_3$ die in Fig. 4 angegebene Konfiguration hat. Auf Grund dieser Aussage und der eingangs zitierten Regel betreffend die relative Konfiguration von zu $[Co(Ox)_3]K_3$ analogen Verbindungen würde damit auch die absolute Konfiguration weiterer Verbindungen festgelegt sein. Das erhaltene Ergebnis wird übrigens noch durch die folgenden beiden Bemerkungen gestützt:

1. Anstatt festzustellen, dass jedes einem Elektronensprung am *Co*-Atom zufallende Absorptionsgebiet infolge der Koppelung in Teilgebiete zerfällt, in denen der Anisotropiefaktor verschiedene Grösse und unter Umständen sogar entgegengesetztes Vorzeichen hat, und anstatt Konfigurationsschlüsse wie oben aus einer Untersuchung dieser einzelnen Teilgebiete zu ziehen, kann man fragen, ob das gesamte Absorptionsgebiet im Durchschnitt (wenn die Unterschiede der Wellenlängen λ_{ξ_1}, λ_{ξ_2} und λ_{ξ_3} vernachlässigt werden), einen positiven oder negativen Cotton-Effekt gibt. Diese Frage ist damit identisch, ob

$\sum_i f_{\xi_i} g_{\xi_i} = f_{\xi_1} g_{\xi_1} + f_{\xi_2} g_{\xi_2} + f_{\xi_3} g_{\xi_3}$ grösser oder kleiner als Null wird. Aus den vorstehenden Formeln ergibt sich für diese Grösse:

$$\frac{3\lambda}{4\pi a} \sum_i f_{\xi_i} g_{\xi_i} = \sqrt{f_0 f_1} \cdot 2p \left[(4q^2 + (k_1 - p - k_0)^2)^{-1/2} - (16q^2 + (k_1 + 2p - k_0)^2)^{-1/2} \right] + f_1 \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left(1 + \frac{4q^2}{(k_1 - p - k_0)^2} \right)^{-1/2} - \left(1 + \frac{16q^2}{(k_1 + 2p - k_0)^2} \right)^{-1/2} \right]. \quad (48)$$

Der $\sqrt{f_0 f_1}$ proportionale Summand ist nun, wie ersichtlich, für sämtliche positive Werte von p und q und sogar noch für einen Teil negativer Werte von p stets grösser als Null (solange nämlich

$$\frac{4q^2 + p^2}{2(k_1 - k_0)} > -p$$

ist). Der f_1 proportionale Anteil von (48) ist ebenfalls positiv für beliebige Werte von q und solange $p < \frac{k_2 - k_0}{4}$ ist. Da k_1 das Frequenzquadrat (mal $4\pi^2$) der im Ultravioletten liegenden Absorptionsbanden der peripheren Resonatoren bedeutet, p dagegen die Koppelung zwischen diesen an der Peripherie des Moleküls liegenden Teilen unter sich, so ist diese letztere Bedingung, wie aus den vorstehenden Beispielen auch stets hervorging, wohl immer erfüllt. Die Diskussion von (48) zeigt also, dass das Modell Fig. 4 bei allen nur einigermassen annehmbaren Voraussetzungen über die Grösse der in Frage kommenden Koppelungskoeffizienten eine langwelligste Absorptionsbande mit durchschnittlich positivem COTTON-Effekt liefern muss. Auf das $K_3[Co(Ox)_3]$ angewendet, ergibt sich hieraus betreffend die absolute Konfiguration genau derselbe Schluss, der vorhin auf Grund einer Betrachtung über das Verhalten der einzelnen Teile der Bande gezogen wurde. Nach den eingangs (S. 341) zitierten Betrachtungen ist es wahrscheinlich, dass eine grössere Anzahl von zu $K_3[Co(Ox)_3]$ analogen Verbindungen bei entsprechender Konfiguration ebenfalls eine langwelligste Absorptionsbande mit positivem mittlerem COTTON-Effekt liefern. Die jetzt diskutierte Schlussweise würde sich also auf alle diese Verbindungen übertragen lassen.

2. Es mag darauf hingewiesen werden, dass ein wesentlicher Teil der optischen Aktivität des Modells Fig. 4 bereits erhalten wird, wenn man nur die an den peripheren Resonatoren entstehenden Anteile des Gesamtstreumomentes der Bande bei der Berechnung der optischen Aktivität berücksichtigt, und dass es dann eine Schwingung,

nämlich die ξ_1-Schwingung gibt, bei der diese peripheren Resonatoren in besonders gleichmässiger Weise (nach Phase und Amplitude) teilnehmen (Fig. 5a und 7). Es ist interessant, dass gerade diese durch besondere Regelmässigkeit ausgezeichnete Schwingung schon rein qualitativ dasselbe Ergebnis hinsichtlich der absoluten Konfiguration ablesen lässt wie die oben vorgebrachten, in vielerlei Hinsicht sorgfältigeren Betrachtungen.

Bei der ganzen im vorstehenden durchgeführten Diskussion spielte die Annahme positiver Koppelungskoeffizienten p und namentlich q die wesentliche Rolle. Es bleibt noch zu fragen, wie sicher diese Annahme ist und was sich an der Diskussion ändern würde, wenn q negativ wäre.

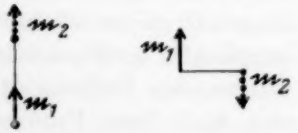


Fig. 9a. Fig. 9b.

Hierzu ist zu sagen, dass die Annahme $q>0$ identisch ist mit der Annahme, dass ein Dipol $\mathfrak{m}_1$ in einem polarisierbaren Teilchen 2 in der Anordnung Fig. 9a und bei statischer Betrachtung ein gleichgerichtetes, in der Anordnung Fig. 9b ein zu $\mathfrak{m}_1$ entgegengesetztes Moment $\mathfrak{m}_2$ induziert.

Diese Annahme bildet schon seit langem Grundlage und Ausgangspunkt vieler Betrachtungen, die von verschiedensten Autoren zur Erklärung des elektrischen Verhaltens von Molekülen (Refraktion, gegenseitige Induktion, Dispersionswechselwirkung usw.[1]) angestellt wurden, und diese Vorstellung hat sich bei allen diesen Anwendungen so gut bewährt, dass gegen ihre Richtigkeit keine schwere Bedenken vorliegen dürften, besonders dann nicht, wenn es sich wie bei den Koeffizienten q um eine Koppelung handelt, die (ohne Einschaltung von Zwischengliedern) zwischen dem Zentralatom und einem daran unmittelbar gebundenen Substituenten wirkt.

Wenn trotzdem das Vorzeichen von q verkehrt angesetzt sein sollte, so zeigt eine einfache Betrachtung, dass dann in (47) und (48) die $\sqrt{f_0 f_1}$ proportionalen Glieder ihr Vorzeichen ändern, während die f_1 proportionalen Glieder ihr Vorzeichen behalten. Da nun aber, wie die Grösse der Aufspaltung $\lambda_{\xi_1}-\lambda_{\xi_2}$ zeigte, der Absolutwert der Koppelung q ziemlich gross ist und demgemäss in (47) und (48) die f_1 proportionalen

[1]) Literatur betr. Erklärung der Anisotropie der Polarisierbarkeit von Molekülen auf Grund solcher Vorstellungen vgl. z. B. K. L. Wolf und O. Fuchs in Freudenbergs „Stereochemie", insbesondere S. 200.

Glieder in den meisten Fällen stark hervortreten werden, ergibt sich das Resultat, dass unser auf die absolute Konfiguration gezogene Schluss in gewissen Grenzen sogar gegen einen Irrtum in der Bestimmung des Vorzeichnes der Koppelungskoeffizienten unempfindlich ist.

Auf Grund aller dieser verschiedenen Argumente, die übereinstimmend das Modell Fig. 4 dem von uns untersuchten, im *D*-Licht negativ drehenden $K_3[Co(Ox)_3]$ zuordnen, möchten wir die Bestimmung der absoluten Konfiguration dieses Stoffes mit beträchtlicher Wahrscheinlichkeit als richtig ansehen. Wir hoffen auf jeden Fall, gezeigt zu haben, dass das Problem der absoluten Konfiguration auf die Frage nach den zwischen den Molekülteilen wirksamen Koppelungskräften zurückzuführen ist, dass man ferner für diese Koppelungskräfte bereits Ansätze machen kann, die zu Ergebnissen führen, welche eine Prüfung durch Vergleich mit Versuchsdaten gestatten, und dass diese Prüfung qualitativ weitgehende Übereinstimmung bringt, während in quantitativer Hinsicht noch Unsicherheiten bestehen. Man kann wohl mit der Möglichkeit rechnen, die Ansätze durch Vergleich mit der Erfahrung nach und nach zu korrigieren. Eine Vervollkommnung in diesem Sinne bedeutet einerseits einen wichtigen Aufschluss über das Zustandekommen der Eigenschaften von Molekülen und andererseits eine endgültige Beantwortung des lange verfolgten Problems der absoluten Konfiguration.

Zusammenfassung.

Für optisch aktive Verbindungen vom Typus des Dibrenztraubensäure-pentaerythrits und des $K_3[Co(Ox)_3]$ wird ein schematisiertes Modell aufgestellt, das eine Berechnung des optisch aktiven Verhaltens, namentlich im Gebiete bestimmter (im nahen Ultravioletten bzw. im Sichtbaren gelegener) Absorptionsbanden gestattet.

Die für die Betrachtung wesentlichste Annahme betrifft die zwischen den Molekülteilen wirkenden Koppelungskräfte. Als Grundlage dieser Wechselwirkung wird die Polarisierbarkeit der einzelnen Molekülbestandteile unter dem Einfluss der in den Nachbarteilen vorhandenen elektrischen Momente (schwingende Streumomente) angenommen. Sie reicht qualitativ und halb quantitativ zur Erklärung der am $K_3[Co(Ox)_3]$ beobachteten Effekte aus.

Die bei der experimentellen Untersuchung der letzteren Verbindung gewonnenen Ergebnisse werden mitgeteilt.

In Zusammenhang mit der Berechnung der Eigenschaften des vorgelegten Modelles werden Beziehungen angegeben, mittels deren im allgemeinen Falle eines beliebig gearteten Streumomentes einer Absorptionsbande der Anisotropiefaktor derselben gefunden werden kann. Das geschieht exakt für beliebige Orientierungen des Modelles gegen den einfallenden Lichtstrahl. Das Ergebnis der Mittelwertbildung über die räumlichen Orientierungen kann nur unter vereinfachenden Annahmen (Lichtwellenlänge viel grösser als Molekül-dimensionen) in geschlossener Form angegeben werden.

Als charakteristischer Zug für asymmetrische Verbindungen, deren optische Aktivität durch unsymmetrische Anordnung gleichartiger und an sich symmetrischer Bestandteile hervorgebracht wird, ergibt sich, dass die Absorptionsbanden dieser Stoffe infolge der durch die Koppelung auftretenden Aufhebung einer Entartung aufgespalten werden in solcher Weise, dass die verschiedenen Teile ein und derselben Absorptionsbande sich durch die Grösse, unter Umständen sogar durch das Vorzeichen des Anisotropiefaktors unterscheiden. Dies gilt auch dann, wenn die Aufspaltung der Bande äusserlich in der Absorption nicht zu erkennen ist. Diese Forderung findet sich an den beiden im Sichtbaren gelegenen Absorptionsstellen des $K_3[Co(Ox)_3]$ bestätigt.

Auf Grund eines Vergleiches der berechneten optisch aktiven Eigenschaften des Modelles Fig. 4 mit den am $K_3[Co(Ox)_3]$ beobachteten Eigenschaften wird geschlossen, dass der im *D*-Licht links, im Roten rechtsdrehende Antipode dieses Stoffes die Konfiguration des Modelles Fig. 4 besitzt.

Dieser Schluss wird übereinstimmend gestützt durch den Verlauf des Anisotropiefaktors in den beiden Absorptionsgebieten dieses Stoffes ($\lambda = 6000$ und 4000 Å), durch das Vorzeichen des durchschnittlichen Anisotropiefaktors in dem bei $\lambda = 6000$ Å gelegenen Absorptionsgebiet und durch das in optisch aktiver Beziehung analoge Verhalten mehrerer zu der untersuchten Verbindung konfigurationsanaloger Stoffe. Das Ergebnis steht ausserdem in einfacher Beziehung zu einem bei den *Ox*-Gruppen auftretenden besonders charakteristischen und naheliegenden Schwingungsbilde.

Die Aussage über die absolute Konfiguration ist hier weitgehend unabhängig von der absoluten Grösse der Koppelungskoeffizienten, zum Teil sogar unabhängig von deren Vorzeichen.

Studien[1]) zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung XXX. Die RAMAN-Spektren von aliphatischen Ketonen und Aldehyden.

Von

K. W. F. Kohlrausch und F. Köppl.

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 11. 33.)

Es werden die RAMAN-Spektren mitgeteilt von 16 aliphatischen Aldehyden $H \cdot CO \cdot R$ mit $R = H$ bis $R = C_9H_{19}$, von 13 Methylketonen $H_3C \cdot CO \cdot R$ mit $R = CH_3$ bis $R = C_9H_{19}$ und von 4 symmetrischen Ketonen $R \cdot CO \cdot R$. Den Gruppen $H \cdot CO$ bzw. $H_3C \cdot CO$ werden ausser der Carbonylfrequenz und den inneren Schwingungen der CH_3-Gruppe die Frequenzen 1390 und 510 bzw. 590 cm^{-1} zugeordnet. Das Verhalten der Carbonylfrequenz in Molekülen mit normaler bzw. mit in α-Stellung verzweigter Seitenkette wird unter Zusammenfassung aller einschlägigen Beobachtungen ($R \cdot CO \cdot X$, mit $X = H$, Cl, CH_3, OH, OCH_3, OC_2H_5) diskutiert. Endlich werden aus der Gegenüberstellung desselben Beobachtungsmaterials, ergänzt durch die Messungen an Anhydriden und symmetrischen Ketonen, die Schwingungen der nicht in α-Stellung verzweigten Seitenkette R abgeleitet und besprochen.

Einleitung.

Im Anhang der vorliegenden XXX. Mitteilung[1]) sind die mit Hilfe des RAMAN-Effektes gewonnenen Schwingungsspektren von 16 aliphatischen Aldehyden $R \cdot CO \cdot H$ (mit $R = H$ bis $R = C_9H_{19}$), von 13 Methylketonen $H_3C \cdot CO \cdot R$ (mit $R = CH_3$ bis $R = C_9H_{19}$) und überdies von 4 symmetrischen Ketonen $R \cdot CO \cdot R$ zusammengestellt. Zusammengenommen mit den Beobachtungsergebnissen aus der XXV.[2]), XXVI.[3]) und XXVII.[4]) Mitteilung liegen nun bezüglich des Einflusses von Länge und Verzweigung der Kette R auf die Carbonylfrequenz die Erfahrungen an folgenden Molekültypen $R \cdot CO \cdot X$ vor: an $X = H$ (Aldehyde), $X = Cl$ (Säurechloride), $X = CH_3$ (Methylketone), $X = OH$ (Fettsäuren), $X = OCH_3$ und $X = OC_2H_5$ (Methyl- und Äthylester der Fettsäuren). Über Substanzen mit zwei oder mehr Carbonylgruppen in 1,2- und 1,3-Stellung haben wir an anderer Stelle zu berichten be-

[1]) XXIX. Mitteilung: H. C. CHENG, Z. physikal. Ch. (B) **24**, 293. 1934. [2]) K. W. F. KOHLRAUSCH, F. KÖPPL und A. PONGRATZ, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 242. 1933. [3]) K. W. F. KOHLRAUSCH, F. KÖPPL und A. PONGRATZ, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 359. 1933. [4]) K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 373. 1933.

gonnen[1]); eine Fortführung dieser letzteren Beobachtungen sowie die Untersuchung von Molekülen $R \cdot CO \cdot X$ mit möglichst weitgehend variierten Substituenten X bei gleichem R wird die angestrebte systematische Untersuchung der Moleküle mit Carbonylgruppe abschliessen.

Diskussion der Ergebnisse.

In den Fig. 1 und 2 sind die Schwingungsspektren der hier untersuchten Aldehyde und Ketone unter Weglassung des die CH-Valenzfrequenzen enthaltenden Frequenzbereiches $\Delta\nu > 1800\ \mathrm{cm}^{-1}$ graphisch dargestellt. Formaldehyd wurde nicht eingezeichnet, weil die untersuchte wässerige Lösung nach dem spektralen Befund (Fehlen der CO-Frequenz) nur das polymerisierte Molekül enthält (vgl. dazu

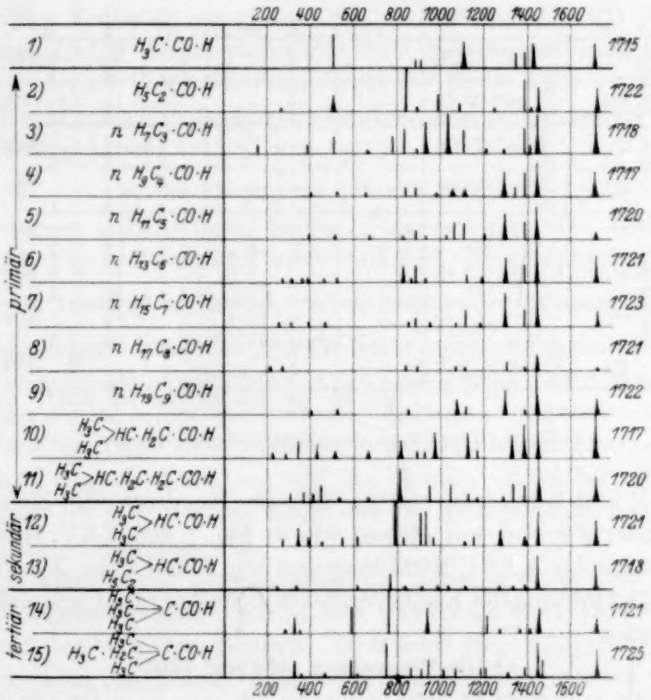


Fig. 1. Die Schwingungsspektren der Aldehyde.

[1]) K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz und R. Seka, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1. **1933**. K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1355. **1933**.

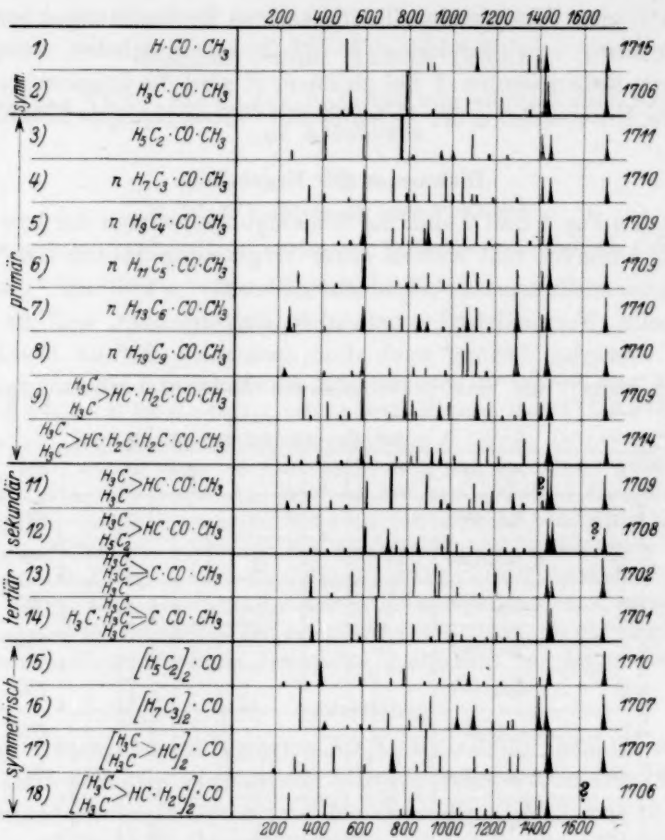


Fig. 2. Die Schwingungsspektren der Ketone.

HIBBEN[1]) und KRISHNAMURTI[2])). Für die Anordnung der Moleküle in jeder dieser Figuren war ebenso wie in Fig. 1 der XXV. Mitteilung, Fig. 1 und 2 der XXVI. Mitteilung und Fig. 1 und 2 der XXVII. Mitteilung die Ordnung des Kohlenstoffes in α-Stellung zur Carbonylgruppe massgebend.

a) Die Frequenzen 1390 und 1410.

Nach der XXVII. Mitteilung ist der Gruppe $H \cdot CO$ in den Estern der Ameisensäure $H \cdot CO \cdot OR$ eine charakteristische Frequenz $\omega = 1379\ \mathrm{cm}^{-1}$ zuzuordnen, da dieselbe in allen untersuchten Estern

[1]) J. H. HIBBEN, J. Am. chem. Soc. **53**, 2418. 1931. [2]) P. KRISHNAMURTI, Indian J. Physics **6**, 309. 1931.

vorkommt, bei Verzweigung in α-Stellung erhalten bleibt (also nicht eine durch O gestörte CH_2-Frequenz der Seitenkette R ist), in den Chlorameisenestern $Cl \cdot CO \cdot OR$ aber verschwindet. Ähnlich schliessen wir bei den Aldehyden, dass die Frequenz $\omega = 1390\ cm^{-1}$ zur Gruppe $H \cdot CO$ gehört, da sie in allen Aldehyden beobachtet wurde, da ihre Intensität entsprechend dem einmaligen Vorkommen der Gruppe im Molekül mit zunehmender Kettenlänge abnimmt, und da sie auch bei Verzweigung der Kette R in α-Stellung erhalten bleibt. Bei Ersatz des H-Atoms durch CH_3 (Ketone) oder Cl (Säurechloride) verschwindet die Linie; zwar tritt an ihrer Stelle eine Linie bei 1410 bzw. 1400 auf, die jedoch einer Verzweigung der Seitenkette in α-Stellung nicht standhält (ungesicherte Ausnahme: Methyl-*i*-propyl-keton Nr. 11, Fig. 2), also wahrscheinlich der zur CO-Gruppe benachbarten CH_2-Gruppe der Kette R zuzuordnen ist. $\omega = 1379$ in $H \cdot CO \cdot OR$ und $\omega = 1390$ in $H \cdot CO \cdot R$ sind vermutlich die CH-Deformationsfrequenzen des endständigen Wasserstoffatoms; an der Stelle 1390 weisen dementsprechend auch Formamid ($H \cdot CO \cdot NH_2$) und Ameisensäure ($H \cdot CO \cdot OH$) kräftige Linien auf.

b) Die Frequenzen 590 und 510 cm^{-1}.

An einem reichhaltigen Beobachtungsmaterial über Essigsäureester ($H_3C \cdot CO \cdot OR$) konnte Cheng[1]) (XXIX. Mitteilung) den Befund Trumpys[2]) bestätigen, dass in diesen Estern der Gruppe $H_3C \cdot C\langle^{O}_{O}$ eine „beständige" Frequenz $\omega = 635\ cm^{-1}$ zuzuordnen sei, die in den Halogenessigestern verschwindet. Ganz analog weisen auch die Methylketone der Fig. 2, sofern sie „normale" (primäre) Seitenkette besitzen, eine beständige Linie bei $\omega = 590\ cm^{-1}$ auf. Nach den Messungen von Simmons[3]) hat die Linie $\omega = 532$ des Acetons denselben Depolarisationsgrad $\varrho = 0{\cdot}70$ wie die Linie 590 im Methyläthylketon, dürfte also gleichen Ursprungs sein.

Man wird daher geneigt sein, die Linie $\omega = 590$ der Gruppe $CO \cdot CH_3$ zuzuschreiben; denn in den Aldehyden und Ameisensäureestern mit der typischen Gruppe $CO \cdot H$ fehlt diese Linie, bzw. sie ist in den ersteren durch eine bei $\omega = 510$ gelegene Linie ersetzt. Jedoch finden sich auch in den Spektren der höheren Säuren und ihrer Ester sowie in den symmetrischen Ketonen sehr häufig schwache Linien

[1]) XXIX. Mitteilung: H. C. Cheng, Z. physikal. Ch. (B) **24**, 293. 1934. [2]) B. Trumpy, Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forh. **4**, 194. 1931. [3]) L. Simmons, Soc. Scient. Fennica. Comm. Phys. Math. **6**, Nr. 13. 1932.

um 600, obwohl diese Moleküle die Gruppe $CO \cdot CH_3$ nicht besitzen. Es scheinen also in Molekülen mit CO-Gruppe verschiedene Ursachen für das Auftreten von Linien um 600 zu bestehen; so besitzen z. B. alle bisher untersuchten Moleküle der Form $(H_3C)_3C \cdot CO \cdot X$ ($X = H$, Cl, OH, OCH_3, OC_2H_5) eine starke Linie bei 590, nur Pinakolin nicht, trotz seiner $CO \cdot CH_3$-Gruppe. Ein sicherer Schluss auf den Ursprung der Linie 590 in den Methylketonen ist uns daher derzeit nicht möglich.

c) Die CO-Frequenz $\omega \sim 1700$.

Über die Abhängigkeit der Carbonylfrequenz von der Länge und Verzweigung der Seitenkette lässt sich nun zusammenfassend berichten. In Tabelle 1 sind zunächst die bisher gewonnenen ω-Werte für „normale" Seitenketten $R = CH_2 \cdot R'$ zusammengestellt. Am Fusse jeder Spalte sind die Mittelwerte $\bar{\omega}$ und die mittleren Fehler $\varepsilon = \left(\frac{\Sigma \Delta}{z-1}\right)^{1/2}$ der Einzelmessungen (z = Zahl der gemittelten Fälle) angegeben, deren Abweichungen vom Mittelwert als zufällige Messfehler angesehen wurden; dies scheint gestattet zu sein, da innerhalb der hier erreichten Messgenauigkeit, die im wesentlichen durch die Unschärfe und Breite der CO-Linie (im Durchschnitt $\pm 8\,cm^{-1}$, bei den Säuren $\pm 11\,cm^{-1}$) beschränkt sein dürfte, nicht die geringste Andeutung für einen regelmässigen Gang der Zahlen mit Variation der Kettenlänge bemerkbar ist. Wir können daher, nun auf ein vergrössertes Beobachtungsmaterial gestützt, neuerlich feststellen: In Molekülen mit primären Seitenketten ist die CO-Frequenz von der Länge der Kette unabhängig.

Tabelle 1.

Die $C=O$-Frequenz in den Molekülen $R' \cdot H_2C \cdot CO \cdot X$.

	$X = H$	$X = CH_3$	$X = OH$	$X = OCH_3$	$X = OC_2H_5$	$X = Cl$
$R = C_2H_5$	1722	1711	1651	1735	1731	1786
$R = C_3H_7$ *n*.	1718	1710	1654	1734	1731	1791
$R = C_4H_9$ *n*.	1717	1709	1652	1732	1731	1792
$R = C_4H_9$ *i*	1717	1709	1652	1732	1731	1799
$R = C_5H_{11}$ *n*	1720	1709	1653	1738	1734	1794
$R = C_5H_{11}$ *i*	1720	1714	1652	1738	1734	1792
$R = C_6H_{13}$ *n*	1721	1710	1654	1737	1732	—
$R = C_7H_{15}$ *n*	1723	—	1652	1734	1737	—
$R = C_8H_{17}$ *n*	1721	—	1654	1736	—	—
$R = C_9H_{19}$ *n*	1722	1710	1649	1737	—	—
Mittelwert $\bar{\omega}$	1720	1710	1652	1735	1733	1792
Mittlerer Fehler ε .	$\pm 2{\cdot}1$	$\pm 1{\cdot}8$	$\pm 1{\cdot}7$	$\pm 2{\cdot}2$	$\pm 2{\cdot}2$	$\pm 4{\cdot}2$

Tabelle 2.
Einfluss der Kettenverzweigung auf die CO-Frequenz.

	z	$X=OH$	$X=OCH_3$	$X=OC_2H_5$	$X=CH_3$	$X=Cl$	$X=H$
Methylderivat $H_3C\cdot CO\cdot X$ . .	1	1663	1736	1736	1706	1798	1715
Primäre Kette $RH_2C\cdot CO\cdot X$. .	6—10	1652	1735	1733	1710	1792	1720
Sekundäre Kette $R_2HC\cdot CO\cdot X$	2	1647·5	1732·5	1728·5	1708·5	1788·5	1720·5
Tertiäre Kette $R_3C\cdot CO\cdot X$ . .	2	1644	1728·5	1724·5	1701·5	1792·5	1723

In Tabelle 2 sind ferner die Mittelwerte für Moleküle mit verzweigter Seitenkette zusammengestellt; z ist wieder die Anzahl der Molekülformen, über deren CO-Wert gemittelt wurde. Für das Methylderivat gibt es jeweils nur eine Form, für primäre Seitenketten sind die Mittelwerte aus Tabelle 1 verwendet, als sekundäre Formen dienten i-Propyl und sekundär-Butyl, als tertiäre Formen tertiär-Butyl und -Amyl (die angegebenen Dezimalstellen stammen von der Mittelbildung). Die Tabelle lässt erkennen, dass für die Säuren und Ester ($X=OH$, OCH_3, OC_2H_5) die ω-Werte mit zunehmender Verzweigung in α-Stellung abnehmen, dass dieser Gang der Zahlen in den Ketonen und Säurechloriden ($X=CH_3$ und $X=Cl$) undeutlich wird und in den Aldehyden ($X=H$) sogar umkehrt. Im Vergleich zum Einfluss des Substituenten X auf den Wert der CO-Frequenz ist, wie die Tabelle zeigt, der Einfluss der Kettenverzweigung gering und beeinträchtigt daher die Möglichkeit nicht, aus der Höhe der CO-Frequenz auf die Natur des Substituenten X zu schliessen. Diesen letzteren Zusammenhang zwischen CO-Frequenz und Natur des Substituenten X hoffen wir in der nächsten Mitteilung auf Grund eines wesentlich erweiterten Beobachtungsmaterials eingehend besprechen zu können.

d) Die Frequenzen der primären Seitenkette $R=C_nH_{2n+1}$ in Molekülen $R\cdot CO\cdot X$.

Unter Hinzuziehung der Beobachtungen an den Anhydriden[1]) $R\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot R$ und der symmetrischen Ketone $R\cdot CO\cdot R$ (Anhang) liegen günstigen Falles die Schwingungsspektren von 9 verschiedenen Molekülen $R\cdot CO\cdot X$ mit gleichen Ketten R an der CO-Gruppe vor. Ist die Kette R völlig unbeeinflusst von X und sind die zu vergleichenden Aufnahmen alle von gleich guter Qualität (Untergrund, Stärke des Streuspektrums usw.), dann sollten die Spektren aller Moleküle

[1]) K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz und R. Seka, Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 1. 1933.

mit gleichem R ein und dieselben lagenkonstanten Frequenzen aufweisen. Durch Vergleich der gezeichneten Spektren können diese „beständigen" Linien ausgesondert, hierauf die Zahlenwerte in Tabellen zusammengestellt und gemittelt werden. Das Ergebnis dieser etwas mühsamen Arbeit ist in Tabelle 3 wiedergegeben, die sich auf 68 Spektren von Molekülen der Form $R \cdot CO \cdot X$ stützt. Die erste Spalte gibt die Länge der Kette R an, die zweite die Zahl z der verwertbaren Spektren; in den mit den Buchstaben a bis r überschriebenen Spalten ist $\bar{\omega} \pm \vartheta$ $(\bar{i})$ eingetragen, wobei $\bar{\omega}$ den Mittelwert, ϑ den durchschnittlichen Fehler $\vartheta = \frac{1}{z} \Sigma \Delta$, $\bar{i}$ die gemittelte relative (geschätzte) Intensität bedeutet. Wenn die betreffende Linie nicht in mindestens 50% aller beobachteten Einzelspektren auftrat, wurde kein Mittelwert in die Tabelle aufgenommen; wenn sie nicht in mindestens 75% aller Einzelspektren auftrat, wurde der Mittelwert in eckige Klammern gesetzt. Die Dezimalen bei den $\bar{i}$-Werten wurden beibehalten, weil die Abrundung auf ganze Zahlen zwar korrekt, aber unbefriedigend erschien. Betreffs der Spalten p und q muss bemerkt werden, dass die Trennung der bezüglichen Linien nicht in allen gemittelten Einzelfällen möglich war.

Bei der Bewertung der Zahlen ist zunächst zu beobachten, dass die langen Ketten aus zwei Ursachen benachteiligt sind: Erstens, weil weniger Einzelbeispiele vorliegen, über die gemittelt werden konnte. Zweitens, weil unsere Beobachtungen ursprünglich nicht für diese Art der Verwertung bestimmt waren; es wurde aus bestimmten Gründen die Expositionszeit konstant gehalten und nicht, wie es zur sicheren Ermittlung aller Kettenschwingungen nötig wäre, bei Verlängerung der Kette (entsprechend der gleichzeitig abnehmenden Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter) vergrössert. Ferner ist zu beachten, dass grosse Werte des durchschnittlichen Einzelfehlers ϑ drei nicht leicht auseinanderzuhaltende Ursachen haben können: a) Der Grund kann in der Unsicherheit der Messung liegen, z. B. bei sehr schwachen (etwa Spalte i von Tabelle 3) oder bei breiten und unscharfen (Spalte p) Linien. b) Der Grund kann darin liegen, dass die betreffende Schwingung durch den Substituenten X beeinflusst wird, und die Linie daher nicht lagenkonstant ist. c) Der Grund kann darin liegen, dass die betreffenden Frequenzwerte, über die gemittelt wurde, gar nicht zu einer gemeinsamen Kettenschwingung gehören. Da es, wie gesagt, schwierig ist, diese drei Ursachen streng auseinanderzuhalten, ist man bei der Beurteilung der Zusammengehörigkeit von annähernd gleich liegenden Linien in Spektren von Molekülen mit gleichem R ein wenig auf das Gefühlsmässige angewiesen; wir können nur hoffen, dabei nicht irregeleitet worden zu sein. Um so nötiger aber schien es uns, die Werte für ϑ anzugeben.

In einigen Fällen allerdings halten wir die Deutung eines ausnahmsweise grossen Wertes von ϑ für gesichert; wir zweifeln z. B.

Tabelle 3. Die Frequenzen der Kette $R = C_nH_{2n+1}$.

R	z	a	c	d	e	f	g	h	i
CH_3	8	—	—	—	—	—	—	1098 ± 18 (2·0)	—
C_2H_5	9	—	—	—	—	1004 ± 7 (1·5)		1082 ± 5 (2·6)	—
C_3H_7 *n*	8	323 ± 15 (2·7)	854 ± 11 (2·5)		898 ± 15 (3·3)	—	1042 ± 3 (2·8)	1107 ± 5 (2·0)	1210 ± 8 (0·8)
C_4H_9 *n*	6	298 ± 13 (1·6)	825 ± 8 (2·0)	[873 ± 4 (1·0)]	895 ± 7 (2·0)	—	1058 ± 2 (2·0)	1106 ± 4 (2·3)	—
C_5H_{11} *n*	7	—	841 ± 8 (2·0)		895 ± 7 (2·0)	1027 ± 4 (1·0)	1066 ± 2 (2·4)	1110 ± 2 (2·3)	—
C_6H_{13} *n*	5	269 ± 10 (0·6)	822 ± 6 (1·8)	863 ± 2 (1·3)	889 ± 2 (2·0)	1026 ± 6 (0·6)	1069 ± 2 (1·5)	1112 ± 3 (1·8)	—
C_7H_{15} *n*	4	256 ± 7 (0)	845 ± 7 (1·0)		886 ± 6 (1·3)	1021 ± 9 (0·6)	1069 ± 3 (1·0)	1113 ± 4 (1·5)	1169 ± 9 (0)
C_8H_{17} *n*	3	253 ± 10 (0)	846 ± 7 (0·5)		884 ± 8 (0·5)	1020 ± 1 (0·5)	1069 ± 2 (1·2)	1114 ± 3 (1·0)	1160 ± 2 (0·5)
C_9H_{19} *n*	4	240 ± 5 (0·5)	837 ± 11 (1·0)		884 ± 2 (1·2)	—	1070 ± 7 (2·3)	1115 ± 3 (1·5)	1164 ± 5 (0·3)
C_4H_9 *i*	8	335 ± 9 (1·5)	[789 ± 5 (1·1)]	832 ± 5 (3·3)	954 ± 8 (2·3)	[1029 ± 5 (1·3)]	—	1120 ± 4 (2·2)	1168 ± 3 (2·1)
C_5H_{11} *i*	6	[366 ± 7 (0·6)]	773 ± 2 (1·8)	826 ± 8 (2·2)	953 ± 3 (1·6)	[1030 ± 8 (1·2)]	—	1123 ± 1 (2·2)	1167 ± 3 (1·0)

R	z	k	l	m	n	o	p	q	r
CH_3	8	—	—	1422 ± 5 (2·6)	—	—	—	2929 ± 8 (9·0)	2981 ± 9 (1·7)
C_2H_5	9	1253 ± 5 (0·9)	—	1455 ± 2 (3·1)	[2742 ± 9 (1·5)]	2887 ± 3 (3·6)	[2918 ± 2 (7·0)]	2941 ± 3 (9·4)	2985 ± 4 (5·2)
C_3H_7 *n*	8	1294 ± 5 (0·6)	—	1449 ± 2 (5·1)	[2733 ± 3 (2·0)]	2876 ± 1 (7·6)	2911 ± 3 (7·0)	2936 ± 2 (9·0)	2969 ± 3 (6·9)
C_4H_9 *n*	6	1299 ± 2 (2·7)	—	1447 ± 1 (5·5)	2726 ± 6 (1·4)	2872 ± 1 (7·8)	2911 ± 2 (10·0)	2934 ± 3 (9·0)	2970 ± 3 (12·0)
C_5H_{11} *n*	7	1301 ± 1 (3·3)	—	1446 ± 4 (6·0)	—	2872 ± 6 (7·2)	2904 ± 1 (8·0)	2933 ± 1 (10·7)	2963 ± 5 (5·8)
C_6H_{13} *n*	5	1302 ± 0 (3·2)	—	1446 ± 1 (5·8)	2722 ± 5 (2·0)	2870 ± 3 (7·3)	2908 ± 10 (9·3)	2929 ± 4 (10·2)	2960 ± 4 (6·4)
C_7H_{15} *n*	4	1300 ± 2 (3·7)	—	1445 ± 3 (5·2)	[2716 ± 8 (3·0)]	2859 ± 2 (9·0)	2893 ± 9 (9·3)	2928 ± 3 (7·7)	2964 ± 1 (4·0)
C_8H_{17} *n*	3	1302 ± 2 (3·0)	—	1443 ± 2 (4·7)	2723 ± 1 (0·5)	2850 ± 2 (7·1)	2891 ± 3 (8·3)	2928 ± 2 (7·7)	2959 (5·5)
C_9H_{19} *n*	4	1299 ± 2 (4·0)	—	1442 ± 3 (7·3)	[2720 ± 1 (0·5)]	2856 ± 3 (7·3)	2891 ± 1 (8·0)	2920 ± 4 (6·8)	[2952 ± 2 (4·0)]
C_4H_9 *i*	8	1298 ± 7 (0·7)	1334 ± 3 (1·7)	1454 ± 2 (5·1)	2722 ± 3 (1·7)	2872 ± 1 (7·6)	2907 ± 5 (7·3)	—	2966 ± 3 (7·4)
C_5H_{11} *i*	6	[1295 ± 8 (0·8)]	1337 ± 2 (2·0)	1453 ± 1 (5·0)	2720 ± 5 (2·2)	2871 ± 3 (7·3)	[2891 ± 2 (6·3)]	[2925 ± 5 (6·5)]	2961 ± 2 (8·2)

überdies die Linien $b = 427 \pm 5$ (1·9) in C_4H_9 *i*, $b = [424 \pm 6$ (0·6)] in C_5H_{11} *i*, und $s = 3017 \pm 10$ (2·7) in CH_3.

nicht daran, dass in den Spalten h, q, r der relativ grosse Wert für ϑ im Methylderivat auf die Beeinflussbarkeit der betreffenden Frequenz durch den variablen Substituenten X hinweist, welche Beeinflussbarkeit bereits im Äthylderivat verschwunden ist. Eine Aussage, die uns immerhin von einigem Werte dünkt.

Aus der Tabelle 3 ist zunächst ersichtlich, dass sich die (nicht sekundären) Isoformen von den unverzweigten Ketten typisch unterscheiden durch: Fehlen der Linie $g \sim 1070$, Verschiebung der Linie $c \sim 824$ nach 780 und der Linie $e \sim 890$ nach 954, durch eine starke Intensitätsschwächung der Linie $k \sim 1300$ und durch Neuauftreten der Linie $c \sim 1335$. In der Tat ist das durch die Zahlen der Tabelle 3

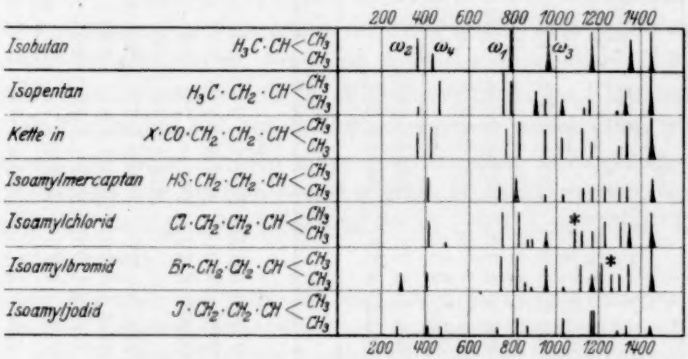


Fig. 3. Die Schwingungsfrequenzen der Isoamylkette.

beschriebene Verhalten der Isoformen charakteristisch für das Schwingungsspektrum der am freien Ende verzweigten Ketten; dies zeigt ein Blick auf die Fig. 3, in der das Spektrum der Zeile 11 (exklusive $\omega > 1500$) von Tabelle 3 den Spektren des Isopentans und einiger seiner Derivate gegenübergestellt ist; dabei wurden in letzteren die zur Bindung $X-C$ gehörigen[1]) Frequenzen (276, 658, 709 für $X = SH$; 279, 656, 722 für $X = Cl$; 229, 563, 646 für $X = Br$; 206, 509, 593 für $X = J$) des leichteren Vergleiches wegen ebenso weggelassen, wie im Spektrum von $X \cdot CO \cdot C_5H_{11}$ die zur Gruppe $X \cdot CO$ gehörigen Linien nicht eingetragen sind (bezüglich des zu oberst eingezeichneten Isobutanspektrums vgl. weiter unten). Die Analogie im Verhalten der gleich gebauten Ketten ist im allgemeinen eine so vollkommene, dass man fast mit Sicherheit die mit Stern bezeichneten Linien im Chlor-

[1]) K. W. F. Kohlrausch, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 61. 1932.

und Bromderivat — das Spektrum des Jodderivates ist unterexponiert — als Störungen bezeichnen kann, die einer Nachprüfung nicht standhalten werden.

Was die Deutung der Linien a, b, c, d, e und vielleicht auch noch f in den Isoformen anbelangt, so verweisen wir auf die an anderer Stelle[1]) veröffentlichte Diskussion der Spektren der Alkohole mit verzweigter Kette. Speziell die gegenüber dem Isobutan (vgl. Fig. 3) eintretende Verdoppelung der Linie um 800 betrachten wir als ziemlich sicheres Anzeichen für die Anwesenheit zweier Molekülformen, hervorgerufen durch die freie Drehbarkeit um die Achse der $CH-CH_2$-Bindung. Denn diese Linie entspricht im Isobutan der einfachen, nicht entarteten Valenzschwingung ω_1 (vgl. S.R.E., S. 196) des Pyramidenmodells, deren Aufspaltung daher nicht auf Störung der Symmetrie zurückgeführt werden kann.

Zur Besprechung des Verhaltens der unverzweigten Kette übergehend (Zeile 1 bis 9 der Tabelle 3), verweisen wir zunächst auf den schwachen, aber deutlichen Gang in den Zahlen der mit m, o, p, q, r überschriebenen Spalten, die sich bekanntlich auf eine CH-Deformationsfrequenz (m) und auf die Valenzfrequenzen (n, o, p, q, r, s) der CH-Bindung beziehen. Das Methylderivat fügt sich dabei dem regelmässigen Zahlengang nicht; die zugehörige CH_3-Gruppe hat offenbar eine Ausnahmsstellung wegen ihrer unmittelbaren Nachbarschaft mit der $CO \cdot X$-Gruppe und ist durch diese konstitutiv beeinflusst; das variable X bedingt ein Schwanken (vgl. die grossen Werte für den durchschnittlichen Fehler ϑ bei q, r und s) um die durch die CO-Gruppe bewirkte konstante Abweichung vom Normalwert. Vom Äthylderivat angefangen, nehmen dann die Zahlenwerte in den Spalten m, o, p, r langsam ab. Es ist von Interesse festzustellen, dass derselbe Gang auch in den sorgfältigen Beobachtungen von Wood-Collins[2]) an unverzweigten Alkoholen zu bemerken ist. Eine vollkommen befriedigende Erklärung für diese, wie wir glauben, experimentell gesicherte Tatsache können wir derzeit nicht geben; sie zu suchen, hiesse den ganzen, mit der Deutung der CH-Frequenzen zusammenhängenden Fragenkomplex aufwerfen, dessen Diskussion den Rahmen dieser Mitteilung sprengen würde und einer gesonderten Besprechung vorbehalten sein soll.

---

[1]) XXVIII. Mitteilung: K. W. F. Kohlrausch und F. Köppl, Monatsh. Chem. (im Druck). [2]) R. W. Wood und G. Collins, Physic. Rev. **42**, 386. 1932.

Der Überblick über die sonstigen Aussagen von Tabelle 3 wird durch eine graphische Darstellung wesentlich erleichtert. In Fig. 4 sind in der linken Hälfte die Angaben dieser Tabelle, in der rechten Hälfte die Angaben von WOOD-COLLINS über die unverzweigten Alkohole eingezeichnet. Die in der ersten und zweiten Zeile der linken Hälfte eingetragenen horizontalen Doppelpfeile deuten den Frequenzbereich an, in welchem sich im Methyl- und Äthylderivat $R \cdot CO \cdot X$ je eine kräftige Linie vorfindet, deren Lage aber bei Variation von X

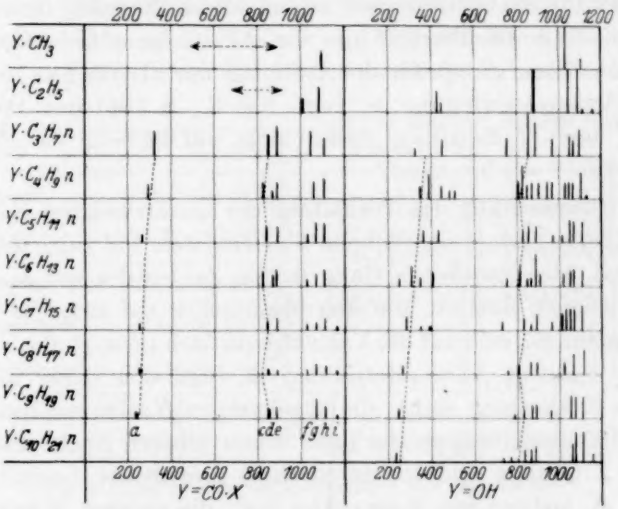


Fig. 4. Die Schwingungsfrequenzen der unverzweigten Kette.

so schwankt, dass sie in Tabelle 3 nicht aufgenommen wurde; man kann vorläufig noch nicht mit Sicherheit entscheiden, ob sie einer Schwingung von R zugeordnet werden kann. Die in der zehnten Zeile angeführten Buchstaben entsprechen der Spaltenbezeichnung von Tabelle 3.

In dieser Figur ist zunächst auf die folgenden drei Besonderheiten hinzuweisen. Erstens auf den regelmässigen Gang der Frequenz a; er lässt sich, wenn A und B konstant und s die Zahl der C-Atome in der Kette ist, etwa beschreiben durch $\omega^2 = A - B \cdot s$; einen analogen Gang hätte die erste punktierte Linie in den Alkoholen. Zweitens scheint es, als ob zwischen den Ketten mit gerader und ungerader Gliederzahl ein typischer Unterschied bestünde in bezug auf die um $\omega = 800$ auftretenden Frequenzen; hierauf soll die zweite ein-

gezeichnete punktierte Wellenlinie verweisen. Drittens sei darauf verwiesen, dass WOOD-COLLINS in den ungeraden Ketten stets eine Linie bei $\omega = 960$ verzeichnen, die mit einer Ausnahme in den geraden Ketten fehlt. Diese Ausnahme ist $HO \cdot C_4H_9$; wir hatten den Verdacht, dass dies vielleicht durch die Anwesenheit des isomeren Isobutylalkohols vorgetäuscht werde, haben die Aufnahme an sicher isomerenfreiem n-Butylalkohol wiederholt, jedoch ein mit WOODS Befund identisches Resultat erhalten.

Auch den Deutungsversuch der Schwingungen unverzweigter Ketten und der erwähnten Besonderheiten wollen wir noch verschieben. Der einfachste Fall, der der reinen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} scheint uns experimentell noch nicht einwandfrei behandelt worden zu sein; wir halten die derzeit vorliegenden Beobachtungen einerseits für unvollständig hinsichtlich des spektralen Befundes, andererseits nicht zweifelsfrei hinsichtlich der Reinheit (Isomerenfreiheit) der verwendeten Substanzen. Ebenso bedürfen wir zur Diskussion des Verhaltens von in α-Stellung verzweigten Ketten noch ergänzenden Beobachtungsmaterials.

Anhang.

Bezüglich der Anordnung des im folgenden angegebenen Zahlenmaterials sowie der verwendeten Abkürzungen vergleiche man die vorangehenden Mitteilungen. Hinsichtlich der Apparatur ist eine ergänzende Bemerkung zu machen: An Stelle der vernickelten oder verchromten Metallspiegel verwendeten wir in letzter Zeit auf Vorschlag von A. PONGRATZ einen innen mit Magnesiumoxyd in dünner Schicht belegten elliptischen Verstärkungsreflektor. Wir haben den Unterschied gegenüber dem spiegelnden Reflektor noch nicht quantitativ bestimmt; qualitativ können wir feststellen, dass die Spektralaufnahmen die Benachteiligung des violetten Spektralteiles hinsichtlich Intensität merklich weniger zeigen als dies früher der Fall war.

1. Formaldehyd $H \cdot CO \cdot H$. Durch Einleitung von gasförmigem Formaldehyd in Leitfähigkeitswasser wurde eine etwa 35%ige Lösung hergestellt. Bisherige Beobachtungen: PAL-SEN GUPTA (S.R.E., S. 314); HIBBEN[1]), KRISHNAMURTI[2]), alle Beobachtungen an wässeriger Lösung. Pl. 1164, m. F., Sp. 0·06, $t = 21$; *Ugd* s., *Sp* s. und diffus; Pl. 1165, o. F., Sp. 0·06, $t = 11$; *Ugd* st., *Sp* s.; das erzielte Ergebnis ist vom aufnahmetechnischen Gesichtspunkt aus als recht unbefriedigend zu bezeichnen. Das abgeleitete Schwingungsspektrum stimmt aber mit den Angaben früherer Autoren im wesentlichen überein bis auf den Umstand, dass im Gegensatz zu PAL-SEN-GUPTA weder HIBBEN noch KRISHNAMURTI noch wir selbst Anzeichen für eine *CO*-Frequenz finden konnten. $n = 19$.

$\Delta\nu = 912$ (1b) (k, e); 1044 (2b) (k, e); 1251 (0) (k, e); 1305 (0) (k, e); 1489 (2b) (k, f, e); 2876 ($^1/_2$) $(e?)$; 2915 (2b) (q, k, e); 2992 (2b) (q, o, k, i, e).

[1]) J. H. HIBBEN, J. Am. chem. Soc. **53**, 2418. 1931. [2]) P. KRISHNAMURTI, Indian J. Physics **6**, 309. 1931.

2. *Acetaldehyd* $H_3C \cdot CO \cdot H$ (Kahlbaum). Zweimalige Destillation. Kp.$_{726}$ 20·4° bis 21·0° (Lit. Kp. 20·8°). Bisherige Beobachtungen: PETRIKALN-HOCHBERG, DADIEU-KOHLRAUSCH, VENKATESWARAN-BHAGAVANTAM (S.R.E., S. 314). Pl. 809, m. F., Sp. 0·06, $t=16$; Pl. 810 u. 811, o. F., Sp. 0·06, $t=9$ bzw. 13; auf mittlerem Untergrund $n=35$ Linien.

$\Delta\nu=512$ (4) (*k, g, f, e, e*); 887 (1) (*e*); 914 (1) (*e*); 1111 (3b) (*k, e*); 1352 (2) (*k, e*); 1392 (2) (*k, e*); 1428 (3b) (*k, e*); 1715 ± 7 (3b) (*f, e*); 2732 (2sb oder doppelt) (*k, e*); 2838 (3b) (*k, i, e*); 2915 (12b) (*q, p, k, i, e*); 2966 (2b) (*k, i, e*); 3005 (1b) (*q, k, e*).

3. *Propionaldehyd* $H_5C_2 \cdot CO \cdot H$ (Kahlbaum). Zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 47·3° bis 48·1° (Lit. Kp. 49°). Bisherige Beobachtungen: DADIEU-KOHLRAUSCH (S.R.E., S. 315). Pl. 797, m. F., Sp. 0·06, $t=14$; Pl. 798, o. F., Sp. 0·06, $t=11$; *Ugd* s. bis m.; $n=39$.

$\Delta\nu=265$ (0) (*e*); 512 (2b) (*e, c*); 846 (6) (*k, i, g, f, e*); 893 ($^1/_2$) (*e*); 996 (2) (*k, f, e*); 1089 (1) (*k, e*); 1246 ($^1/_2$) (*k, e*); 1392 (4) (*k, e*); 1416 ($^1/_2$ (*k*); 1454 (3b) (*k, e*); 1722 ± 8 (3b); 2724 (2sb) (*k, e*); 2823 (1b) (*k, e*); 2893 (8sb) (*k, i, e*); 2939 (8) (*q, k, i, e*); 2978 (5) (*q, k, i, e*). Die früheren Angaben (S.R.E.), die sich nur auf eine Aufnahme o. F. stützten, enthalten einige Zuordnungsfehler.

4. *n-Butyraldehyd* $H_7C_3 \cdot CO \cdot H$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 74·6° bis 75·2° (Lit. Kp. 75°). Bisherige Beobachtung MORRIS[1]) findet nur drei RAMAN-Linien. Pl. 801, m. F., Sp. 0·06, $t=14$; Pl. 802, o. F., Sp. 0·06, $t=12$; *Ugd* s. bis m.; $n=48$.

$\Delta\nu=161$ (1) (*e*); 385 (1) (*e*); 511 (2) (*e, c*); 666 ($^1/_2$b) (*e*); 780 (2) (*k, e*); 838 (3) (*k, e*); 890 ($^1/_2$) (*k, e*); 934 (4b) (*k, e*); 1040 (5b) (*k, e*) 1112 (3) (*k, e*); 1212 (0) (*k, e*); 1298 ($^1/_2$) (*k, e*); 1389 (3) (*k, e*); 1409 (1) (*k, e*); 1450 (5b) (*k, e*); 1718 ± 7 (5b) (*e*); 2732 (4b) (*k, e*); 2817 (5sb) (*k, e*); 2876 (10) (*k, i, e*); 2907 (7) (*q, k*); 2937 (10) (*q, o, k, i, e*); 2968 (7) (*q, p, k, i, e*).

5. *i-Butyraldehyd* $(H_3C)_2HC \cdot CO \cdot H$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 62° bis 63° (Lit. Kp. 61°). Pl. 807, m. F., Sp. 0·06, $t=16$; Pl. 808, o. F., Sp. 0·06, $t=9$; *Ugd* m.; $n=50$ (2).

$\Delta\nu=276$ (1) (*e*); 344 (2sb) (*e, c*); 393 (1) (*k, e, c*); 451 ($^1/_2$) (*e, c*); 543 (1) (*e, c*); 619 (1) (*e, c*); 796 (6) (*k, g, f, e, c*); 830 (1) (*e*); 905 (4) (*k, e*); 934 (4) (*k, e*); 965 (1) (*k, e*); 1114 ($^1/_2$) (*e*); 1157 (1) (*e*); 1280 (2b) (*k, e*); 1392 (1b) *k, e*); 1449 (4b) (*k, e*); $1721\pm10^1/_2$ (3b) (*e*); 2715 (6b) (*k, e*); 2775 (1) (*q, k*); 2870 (9) (*k, e*); 2905 (6) (*q, k, e*); 2934 (7) (*q, k, e*); 2971 (8b) (*q, p, k, e*).

6. *n-Valeraldehyd* $H_9C_4 \cdot CO \cdot H$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation, davon einmal in der Kolonne. Kp. 101·2° bis 103° (Lit. Kp. 103°). Pl. 805 u. 1035, m. F., Sp. 0·06, $t=14$; Pl. 806, 1036, 1041, o. F., Sp. 0·06, $t=9^1/_2$; *Ugd* s., *Sp* im Violett s. s., sonst m.; $n=35$.

$\Delta\nu=401$ ($^1/_2$) (*e*); 522 ($^1/_2$) (*e*); 653 ($^1/_2$) (*e*); 839 (1) (*e*); 884 (1) (*e*); 982 ($^1/_2$ b) (*k, e*); 1055 (1b) (*k, e*); 1116 (1b) (*k, e*); 1297 (3b) (*k, e*); 1344 (1) (*k, e*); 1390 (3b) (*k, e*); 1448 (4b) (*k, e*); $1717\pm7^1/_2$ (3b) (*e*); 2722 (3sb) (*k*); 2820 (2) (*k*); 2874 (7b) (*k, e*); 2907 (6) (*q, k, e*); 2938 (5) (*q, o, k, e*); 2967 (4) (*q, p, k, e*).

---

[1]) C. S. MORRIS, Physic. Rev. **38**, 141. 1931.

7. *i*-Valeraldehyd $(H_3C)_2HC \cdot H_2C \cdot CO \cdot H$ (Kahlbaum). Dreimalige Destillation. Kp. 90·9° bis 92·7° (Lit. Kp. 92°). Pl. 822, m. F., Sp. 0·07, $t = 17^1/_2$; Pl. 830, o. F., Sp. 0·06, $t = 9$; *Ugd* m., *Sp* s., $n = 45$ (3).

$\Delta\nu = 225$ ($^1/_2$b) (*e*); 283 ($^1/_2$) (*e*, *c*); 344 (2) (*k*, *e*, *c*); 436 (2b) (*e*, *c*); 515 (1b) (*e*, *c*); 671 (1b) (*e*); 819 (2b) (*f*, *e*); 895 (1) (*e*); 927 (1) (*e*); 980 (3sb) (*k*, *e*); 1125 (3b) (*k*, *e*); 1168 (1) (*k*, *e*); 1333 (3b) (*e*); 1390 (4b) (*k*, *e*); 1453 (6sb) (*k*, *e*); 1717 ± 10 (6b) (*e*); 2726 (2sb) (*q*, *p*, *k*, *e*); 2872 (7b) (*p*, *k*, *e*); 2897 (4) (*p*, *k*, *i*); 2964 (6b) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*).

8. sekundär-Valeraldehyd $\begin{matrix} H_3C \\ H_5C_2 \end{matrix}\!\!>\!HC \cdot CO \cdot H$. Herstellung: β-Methyl-*n*-butylalkohol (Fraenkel-Landau) wurde mit Hilfe des L. Bouveaultschen Kupferkatalysators (Bl. Soc. chim. France (4) **3**, 119, 1908) dehydriert. Fünfmalige Destillation, davon zweimal in der Kolonne. Kp. 91·2° bis 92·8° (Lit. $Kp._{751}$ 91°). Pl. 1042, m. F., Sp. 0·06, $t = 14$; Pl. 1043, o. F., Sp. 0·06, $t = 9^1/_2$; *Ugd* s. s. bis m., *Sp* s. bis m., $n = 45$ (2).

$\Delta\nu = 241$ (00) (*e*); 332 (0) (*e*); 614 (0) (*k*, *c*); 771 (2b) (*k*, *e*, *c*); 836 (0) (*k*, *e*, *c*); 908 (0) (*k*, *e*); 988 (0) (*k*, *e*); 1034 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1108 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1272 (0) (*k*, *e*); 1336 (0) (*k*, *e*); 1392 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1453 (4b) (*k*, *e*); 1718 ± 6 (3b) (*e*); 2719 (3b) (*k*); 2871 (10) (*k*, *i*, *e*); 2907 (6) (*q*, *k*); 2935 (9) (*q*, *o*, *k*, *i*, *e*); 2970 (5) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*).

9. tertiär-Valeraldehyd $(H_3C)_3C \cdot CO \cdot H$. Herstellung analog wie im vorangehenden Fall aus tertiär-Butyl-carbinol. Zweimalige Destillation. Kp. 73·6° bis 74·8° (Lit. Kp. 74°). Pl. 990, m. F., Sp. 0·06, $t = 13^1/_4$; Pl. 991, o. F., Sp. 0·06, $t = 4^1/_4$, abgebrochen wegen Gefässbruch durch Überdruck; *Ugd* s. s., *Sp* m., $n = 39$.

$\Delta\nu = 280$ (0) (*e*); 324 (2b) (*k*, *e*, *c*); 343 ($^1/_2$) (*e*, *c*); 594 (3) (*e*, *c*); 762 (7) (*k*, *f*, *e*, *c*); 940 (3sb) (*k*, *f*, *e*); 1213 (2) (*k*, *e*); 1268 (0) (*k*, *e*); 1369 (0) (*k*, *e*); 1406 (0) (*e*); 1453 (3sb oder doppelt) (*k*, *e*); 1721 ± $6^1/_2$ (2b); 1772 (00?) (*e*); 2785 (1) (*k*); 2816 (0) (*k*); 2866 (4b) (*k*, *i*, *e*); 2908 (6) (*q*, *k*, *e*); 2931 (5) (*q*, *k*, *e*); 2970 (10b) (*q*, *k*, *i*, *e*).

10. *n*-Capronaldehyd $H_{11}C_5 \cdot CO \cdot H$. Herstellung analog wie in den vorhergehenden Fällen durch Dehydrierung von *n*-Hexylalkohol. Zweimalige Destillation. Kp. 129·7° bis 132·4° (Lit. Kp. 128°). Pl. 1014, m. F., Sp. 0·06, $t = 20$. Auf s.s. *Ugd* ein schwaches *Sp* von $n = 15$ Linien. Bei der Bestrahlung o. F. tritt Gelbfärbung der Substanz und starker *Ugd* auf.

$\Delta\nu = 400$ (0) (*e*, *c*); 516 (00) (*e*); 676 (0) (*e*); 825 (00) (*e*); 892 (1) (*e*); 937 (0) (*e*); 1030 ($^1/_2$) (*e*); 1067 (2) (*e*); 1112 (2) (*e*); 1201 (0) (*e*); 1300 (3b) (*e*); 1388 (2) (*e*); 1442 (4sb) (*e*); 1720 ± $8^1/_2$ (1b) (*e*); 2877 (1) (*e*); 2912 ($^1/_2$ (*e*).

11. *i*-Capronaldehyd $(H_3C)_2HC \cdot H_2C \cdot H_2C \cdot CO \cdot H$. Herstellung durch Dehydrierung von Isohexylalkohol. Zweimalige Destillation. Kp. 120·3° bis 121·9° (Lit. $Kp._{743}$ 121°). Pl. 1098, m. F., Sp. 0·06, $t = 14$; Pl. 1101, o. F., Sp. 0·06, $t = 9$; *Ugd* s. s., *Sp* st., $n = 42$.

$\Delta\nu = 305$ (1) (*e*); 368 (1) (*e*); 416 (1) (*e*); 445 (2) (*k*, ±*e*, *c*); 537 ($^1/_2$) (*e*); 665 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 814 (4b) (*k*, *e*); 955 (2) (*k*, *e*); 1043 (2) (*k*, *f*, *e*); 1128 (1) (*k*, *e*); 1169 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1286 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1338 (2) (*k*, *e*); 1388 (2) (*k*, *e*); 1454 (6sb) (*k*, *e*); 1720 ± $7^1/_2$ (3b) (*e*); 2718 (5) (*k*); 2869 (10) (*k*, *i*, *e*); 2889 (9) (*k*, *i*, *e*); 2925 (8sb) (*k*, *i*, *e*); 2962 (10b) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*).

12. tertiär-Capronaldehyd $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C_2 \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO\cdot H$. Herstellung durch Dehydrierung von tertiär-Amylcarbinol, das aus tertiär-Amylmagnesiumchlorid und Formaldehyd in ätherischer Lösung gewonnen wurde. Zweimalige Destillation. Kp. 104·6° bis 105·9° (Lit. Kp. 104°). Pl. 952, m. F., Sp. 0·06, $t=14$; Pl. 953, o. F., Sp. 0·06, $t=10^1/_2$; *Ugd* s. bis m., *Sp* m. bis st., $n=47$ (1).

$\Delta\nu=325$ (2b) (*k*, *e*, *c*); 359 ($^1/_2$) (*e*, *c*); 463 (0) (*e*, *c*); 585 (2) (*k*, *e*, *c*); 611 ($^1/_2$) (*e*, *c*); 749 (4) (*k*, *e*, *c*); 865 (1) (*k*, *e*, *c*); 910 (1) (*e*); 943 (2) (*k*, *e*); 1012 (1) (*k*, *e*); 1064 (1) (*k*, *e*); 1181 (1) (*k*, *e*); 1205 (0) (*e*); 1308 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1389 (1b oder doppelt) (*k*, *e*); 1448 (4sb) (*k*, *e*); 1470 (2?) (*k*); 1725±8 (3b) (*e*); 2871 (3sb) (*k*, *e*); 2911 (6) (*q*, *k*, *e*); 2938 (6) (*q*, *k*, *e*); 2971 (8b) (*q*, *k*, *e*).

13. *n*-Heptylaldehyd $H_{13}C_6\cdot CO\cdot H$ (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Bisherige Beobachtung: Lu[1]) findet acht Raman-Linien. Kp. 151·5° bis 152·5° (Lit. Kp. 155°). Pl. 974, m. F., Sp. 0·06, $t=14$; Pl. 975, o. F., Sp. 0·06, $t=9^1/_2$; *Ugd* s., *Sp* m., $n=43$ (1).

$\Delta\nu=276$ ($^1/_2$) (*e*); 313 ($^1/_2$) (*e*); 365 ($^1/_2$) (*e*); 393 ($^1/_2$) (*e*); 461 (0) (*e*); 520 (00) (*e*, *c*); 830 (2b) (*k*, *e*); 867 (0) (*k*, *e*); 892 (2) (*k*, *e*); 928 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1120 (1) (*k*, *e*); 1195 (00) (*k*, *e*); 1302 (3) (*k*, *e*); 1388 (2) (*k*, *e*); 1445 (6sb oder doppelt) (*k*, *e*); 1721±8 (3b) (*e*); 2712 (5sb) (*k*); 2808 (2b) (*k*); 2878 (8b) (*p*, *k*, *i*, *e*); 2893 (12) (*k*, *e*); 2932 (9) (*q*, *k*, *e*); 2961 (6) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*).

14. *n*-Octylaldehyd $H_{15}C_7\cdot CO\cdot H$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation unter vermindertem Druck. $Kp._{12}$ 59·4° bis 61·8° (Lit. $Kp._{32}$ 81°). Pl. 976, m. F., Sp. 0·06, $t=14$; Pl. 977, o. F., Sp. 0·06, $t=9^1/_2$; *Ugd* s. s., *Sp* m., $n=40$ (1).

$\Delta\nu=257$ (0) (*e*); 313 (0) (*e*); 394 (0) (*e*); 663 (0) (*e*); 854 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 886 (1) (*k*, *e*); 948 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1002 ($^1/_2$) (*e*); 1073 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1120 (2) (*k*, *e*); 1182 (0) (*k*, *e*); 1302 (4b) (*k*, *e*); 1388 (2) (*k*, *e*); 1446 (6sb) (*k*, *e*); 1723±8 (2b) (*e*); 2708 (5sb) (*k*); 2811 (1) (*k*); 2857 (10) (*k*, *e*); 2884 (12b) (*p*, *k*, *i*, *e*); 2932 (8b) (*q*, *o*, *k*, *e*); 2964 (6) (*q*, *p*, *k*).

15. *n*-Nonylaldehyd $H_{17}C_8\cdot CO\cdot H$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation unter vermindertem Druck. $Kp._{12}$ 80·4° bis 80·6° (Lit. $Kp._{13}$ 80° bis 82°). Pl. 980, m. F., Sp. 0·06, $t=21$; Pl. 981, o. F., Sp. 0·06, $t=9^1/_2$; *Ugd* s. s., *Sp* s. s., $n=25$.

$\Delta\nu=215$ (00) (*e*); 268 (00) (*e*); 839 (00) (*e*); 892 (00) (*e*); 1068 ($^1/_2$) (*e*); 1111 (0) (*e*); 1304 (1) (*k*, *e*); 1397 (00) (*k*, *e*); 1445 (2b oder doppelt) (*k*, *e*); 1721±6 ($^1/_2$b) (*e*); 2722 ($^1/_2$b) (*k*); 2849 (4) (*k*); 2889 (7b) (*k*, *i*, *e*); 2926 (3) (*q*, *k*, *e*); 2959 (1) (*q*, *p*, *k*, *i*).

16. *n*-Decylaldehyd $H_{19}C_9\cdot CO\cdot H$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation unter vermindertem Druck. $Kp._{12}$ 90·4° bis 91·4° (Lit. $Kp._{12}$ 93° bis 94°). Pl. 978, m. F., Sp. 0·06, $t=14$; Pl. 979, o. F., Sp. 0·06, $t=9^1/_2$; *Ugd* s. s., *Sp* s., $n=26$ (1).

$\Delta\nu=405$ (00) (*e*); 522 (00) (*e*, *c*); 848 (0) (*e*, *c*); 1077 (2sb) (*e*); 1118 (1) (*e*); 1300 (3b) (*k*, *e*); 1388 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1444 (6sb oder doppelt) (*k*, *e*); 1722±7 (2b) (*e*); 2857 (6b) (*k*, *e*); 2890 (8b) (*k*, *i*, *e*); 2925 (3) (*q*, *k*, *e*); 2956 ($^1/_2$) (*q*, *p*, *k*).

[1]) S. S. Lu, Sci. Rep. Nat. Tsing Hua Univ. (A) **1**, 25. 1931.

17. Dimethylketon (Aceton) $H_3C \cdot CO \cdot CH_3$ (Kahlbaum). Zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 55·6° (Lit. Kp. 56·0° bis 56·5°). Bisherige Beobachtungen: Dadieu-Kohlrausch, Williams-Holländer, Petrikaln-Hochberg, Whitelaw, Ganesan-Venkateswaran, Dickinson-Dillon, Daure (S.R.E., S. 314), Whiting-Martin[1]), Sirkar[2]), Simmons[3]) (Polarisationsverhältnisse). Die Substanz wurde hier nur deshalb neu aufgenommen, um bezüglich der Aufnahmebedingungen Vergleichbarkeit mit den anderen Aufnahmen der Ketonreihe zu erzielen. Pl. 1111, m. F., Sp. 0·06, $t = 14$; Pl. 1112, o. F., Sp. 0·06, $t = 9^1/_2$; *Ugd* s. s., *Sp* st., $n = 40$.

$\Delta\nu = 391$ (1) (*e*, *c*); 486 ($^1/_2$) (*e*, *c*); 532 (3 b) (*k*, *e*, *c*); 594 (00) (*e*); 787 (8) (*k*, *i*, *g*, *f*, *e*, *c*); 902 (00) (*k*, *e*); 1066 (2) (*k*, *e*); 1220 (2) (*k*, *e*); 1354 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1423 (3) (*k*, *e*); 1438 (4) (*k*, *e*); $1706 \pm 12^1/_2$ (5 b) (*f*, *e*); 2689 (00) (*k*); 2838 (1) (*k*); 2922 (12 sb) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2965 (5) (*q*, *p*, *k*, *e*); 3005 (4 b) (*q*, *o*, *k*). Dieses Ergebnis stimmt fast vollständig mit dem zuletzt von Sirkar erhaltenen überein.

18. Methyläthylketon $H_3C \cdot CO \cdot C_2H_5$ (Kahlbaum). Zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 79·6° bis 80·0° (Lit. Kp. 81°). Bisherige Beobachtungen: Dadieu-Kohlrausch, Whitelaw, Ganesan-Venkateswaran (S.R.E., S. 314), Simmons (Polarisation). Pl. 728, m. F., Sp. 0·07, $t = 12$; Pl. 729, o. F., Sp. 0·07, $t = 7$; *Ugd* s., *Sp* m., $n = 38$.

$\Delta\nu = 258$ (1) (*k*, *e*); 408 (3) (*k*, *e*, *c*); 592 (3) (*k*, *f*, *e*, *c*); 763 (7) (*k*, *f*, *e*, *c*); 812 (0) (*e*); 947 (1 b) (*k*, *e*); 1001 (1 b) (*k*, *e*); 1088 (3) (*k*, *e*); 1165 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1247 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1412 (3 b) (*k*, *e*); 1450 (3 b) (*k*, *e*); 1711 ± 10 (3 b) (*f*, *e*); 2917 (10 b) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2980 (6 b) (*q*, *p*, *k*, *e*).

19. Diäthylketon $H_5C_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 101·7° (Lit. Kp. 103°). Bisherige Beobachtungen: Whitelaw, Ganesan-Venkateswaran (S.R.E., S. 314). Pl. 1114, m. F., Sp. 0·06, $t = 14$; *Ugd* s. s., *Sp* m.; Pl. 1115, o. F., Sp. 0·06, $t = 9^1/_2$; *Ugd* st., *Sp* st., $n = 49$ (1).

$\Delta\nu = 228$ (0) (*e*); 342 ($^1/_2$) (*e*, *c*); 408 (3 b) (*k*, *e*, *c*); 589 (1) (*k*, *f*, *e*); 728 (1) (*k*, *e*); 792 (2) (*k*, *f*, *e*, *c*); 880 (0) (*k*, *e*); 954 (1) (*k*, *e*); 1000 (1) (*k*, *e*); 1041 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1092 (2 b) (*k*, *e*); 1155 (0) (*e*); 1230 (0) (*e*); 1418 (4 b) (*k*, *e*); 1457 (4 b) (*k*, *e*); 1710 ± 8 (4 b) (*f*, *e*); 2670 (0) (*k*); 2800 (5 b) (*k*); 2882 (7 b) (*k*, *i*, *e*); 2916 (8) (*k*, *i*, *e*); 2936 (10 b) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2979 (5 b) (*q*, *p*, *k*, *e*).

20. Methyl-*n*-propylketon $H_3C \cdot CO \cdot C_3H_7$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 100·6° bis 101·4° (Lit. Kp. 102°). Bisherige Beobachtung: Ganesan-Venkateswaran (S.R.E., S. 315). Pl. 922, m. F., Sp. 0·06, $t = 14$; Pl. 923, o. F., Sp. 0·06, $t = 9^1/_2$; *Ugd* s. s. bis m., *Sp* st., $n = 54$.

$\Delta\nu = 338$ (2) (*k*, *e*, *c*); 404 (1) (*e*, *c*); 519 ($^1/_2$) (*e*, *c*); 591 (4) (*k*, *e*, *c*); 723 (4) (*k*, *g*, *f*, *e*, *c*); 789 (1) (*k*, *e*, *c*); 821 (1) (*e*, *c*); 888 (2) (*k*, *e*) ; 963 (3) (*k*, *e*); 1000 (1) (*k*, *e*); 1042 (3) (*k*, *e*); 1092 (1) (*k*, *e*); 1110 (1) (*k*, *e*); 1184 (0) (*k*, *e*); 1288 (0) (*k*, *e*); 1416 (3 b) (*k*, *e*); 1452 (3 b) (*k*, *e*); 1710 ± 9 (3 b) (*e*); 2727 (2 b) (*k*?); 2874 (7) (*k*, *i*, *e*); 2917 (12) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2934 (10) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2967 (5) (*q*, *k*, *e*); 2994 (1) (*k*).

21. Methyl-*i*-propylketon $H_3C \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation in der Kolonne; die Substanz ist in dicker Schicht gelbstichig.

---

[1]) R. E. Whiting und W. H. Martin, Trans. Roy. Soc. Canada **25**, 87. 1931. [2]) S. C. Sirkar, Indian J. Physics **7**, 61. 1932. [3]) L. Simmons, Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys. Math. **6**, Nr. 13. 1932.

Kp. 93·3° bis 95·0° (Lit. Kp. 96°). Pl. 926, m. F., Sp. 0·06, $t=14$; Pl. 927, o. F., Sp. 0·06, $t=10$; *Ugd* m., *Sp* st., $n=55$.

$\Delta\nu=243$ (1b) (*e*); 299 ($^1/_2$) (*e*, *c*); 344 (2) (*e*, *c*); 442 (1) (*e*, *c*); 519 ($^1/_2$) (*e*, *c*); 605 (3) (*k*, *e*, *c*); 724 (8) (*k*, *i*, *f*, ±*e*, *c*); 884 (4) (*k*, *e*); 957 (1) (*k*, *e*); 984 (0) (*k*, *e*); 1083 (1) (*k*, *e*); 1105 (3) (*k*, *e*); 1144 (1) (*k*, *e*); 1190 (2) (*k*, *e*); 1285 (2b) (*k*, *e*); 1332 (0) (*k*, *e*); 1421 (1) (*k*); 1448 (5) (*k*, *e*); 1465 (5) (*k*, *e*); 1709±10 (4b) (*e*); 2721 (2) (*k*); 2756 (2) (*k*); 2873 (7) (*k*, *i*, *e*); 2916 (12b) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*); 2973 (10b) (*q*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*).

22. Di-*n*-propylketon $H_7C_3\cdot CO\cdot C_3H_7$ (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation. Kp. 142·6° bis 143·2° (Lit. Kp. 143·5°). Pl. 1088, m. F., Sp. 0·06, $t=14$; Pl. 1089, o. F., Sp. 0·06, $t=9$; *Ugd* s., *Sp* m., $n=44$.

$\Delta\nu=305$ (5) (*k*, *f*, *e*); 424 (1b) (*e*); 527 ($^1/_2$) (*e*); 529 ($^1/_2$) (*e*); 626 ($^1/_2$) (*e*); 716 (2) (*k*, *e*); 814 (1) (*k*, *e*); 866 (2) (*k*, *e*); 914 (4) (*k*, *e*); 1037 (3b) (*k*, *e*); 1114 (3b) (*k*, *e*); 1201 (1) (*k*, *e*); 1269 (1) (*k*, *e*); 1288 (1) (*k*, *e*); 1410 (4b) (*k*, *e*); 1443 (7sb) (*k*, *e*); 1707±8 (4b) (*f*, *e*); 2735 (2) (*k*); 2875 (12b) (*k*, *i*, *e*); 2913 (10) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2938 (10) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2966 (9) (*q*, *k*, *e*).

23. Di-*i*-propylketon $(H_3C)_2HC\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation. Kp. 124·0° bis 124·4° (Lit. Kp. 123·7°). Pl. 1084, m. F., Sp. 0·06, $t=14$; Pl. 1085, o. F., Sp. 0·06, $t=9^1/_2$; *Ugd* s. bis m., *Sp* m., $n=49$.

$\Delta\nu=197$ ($^1/_2$) (±*e*); 290 (2) (±*e*); 326 (1) (*e*); 470 (3) (*k*, *e*, *c*); 604 (1) (*k*, *e*, *c*); 741 (4b) (*k*, *e*, *c*); 853 (1) (*k*, *f*, *e*); 893 (6) (*k*, *i*, *e*); 958 (2) (*k*, *e*); 1114 (2) (*k*, *e*); 1173 (0) (*k*, *e*); 1276 (2) (*k*, *e*); 1317 (2) (*k*, *e*); 1449 (5) (*k*, *e*); 1461 (5) (*k*, *e*); 1707±8 (4b) (*e*); 2876 (10) (*k*, *e*); 2911 (12) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2937 (12) (*q*, *k*, *e*); 2972 (15b) (*q*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*).

24. Methyl-*n*-butylketon $H_3C\cdot CO\cdot C_4H_9$ (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation, davon zweimal in der Kolonne. Kp. 126·0° bis 126·8° (Lit. Kp. 126·0° bis 126·5°); Pl. 929, m. F., Sp. 0·06, $t=14$; Pl. 930, o. F., Sp. 0·06, $t=10$; *Ugd* m., *Sp* m., $n=54$.

$\Delta\nu=322$ (3) (*e*, *c*); 473 ($^1/_2$) (*e*, *c*); 522 ($^1/_2$) (*e*, *c*); 588 (4b) (*k*, *e*, *c*); 724 (2) (*k*, *e*); 768 (3) (*k*, *e*, *c*); 816 (1) (*k*, *e*); 870 (2) (*k*, *e*); 890 (3b) (*k*, *e*); 955 (2) (*k*, *e*); 990 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1056 (3b) (*k*, *e*); 1107 (3) (*k*, *e*); 1166 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1297 (2b) (*k*, *e*); 1354 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1416 (3) (*k*, *e*); 1450 (5b) (*k*, *e*); 1709±8$^1/_2$ (3b) (*e*); 2718 (1) (*k*?); 2872 (8b) (*k*, *i*, *e*); 2915 (12b) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2932 (6) (*k*); 2963 (6) (*q*, *k*, *e*); 3004 (2) (*o*, *k*).

25. Methyl-*i*-butylketon $H_3C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation. Kp. 115·0° bis 115·9° (Lit. $Kp._{745}$ 115·5°). Pl. 924, m. F., Sp. 0·06, $t=14$; Pl. 925, o. F., Sp. 0·06, $t=9^1/_2$; *Ugd* m., *Sp* st., $n=50$.

$\Delta\nu=318$ (4) (*k*, *f*, *e*); 344 ($^1/_2$) (*e*, *c*); 422 (2) (*k*, *e*, *c*); 488 ($^1/_2$) (*e*); 526 (1) (*e*, *c*); 593 (6) (*k*, *e*, *c*); 713 (1) (*e*); 785 (3b) (*k*, *e*, *c*); 818 (2) (*k*, *e*); 835 (1) (*k*, *e*); 944 (2b) (*k*, *e*); 990 (2) (*k*, *e*); 1118 (3b) (*k*, *e*); 1169 (2) (*k*, *e*); 1233 ($^1/_2$) (*k*); 1285 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1334 (2b) (*k*, *e*); 1416 (2b) (*k*, *e*); 1454 (6b) (*k*, *e*); 1709±10$^1/_2$ (4b) (*e*); 2718 (2b) (*k*); 2872 (10) (*k*, *i*, *e*); 2914 (12) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2962 (10b) (*q*, *k*, *e*); 2995 (4) (*k*).

26. Methyl-sekundär-butylketon $H_3C\cdot CO\cdot CH\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases}$. Darstellung durch Spaltung von Methyläthyl-acetessigester mit 10% Kalilauge (Wislicenus, Lieb. Ann. **219**, 308). Kp. 116·5° bis 117·7° (Lit. Kp. 117·6° bis 117·8°). Pl. 1128, m. F., Sp. 0·06, $t=14$; Pl. 1129, o. F., Sp. 0·06, $t=9$; *Ugd* s. bis m., *Sp* m. bis st., $n=59$ (3).

$\Delta\nu = 355$ ($^1/_2$) (*e*, *c*); 429 ($^1/_2$) (*e*); 516 ($^1/_2$) (*e*, *c*); 603 (3) (*k*, *f*, *e*, *c*); 714 (3b) (*k*, *f*, *e*); 748 (1) (*k*, *e*); 800 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 851 (2b) (*k*, *e*); 958 (1) (*k*, *e*); 992 (2) (*k*, *f*, *e*); 1023 (1) (*k*, *e*); 1094 (1) (*k*, *e*); 1178 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1245 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1287 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1340 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1454 (4) (*k*, *e*); 1468 (4) (*k*, *e*); 1663 (0) (*e*?); 1708 $\pm$ 7$^1/_2$ (3b) (*e*); 2724 (2) (*k*); 2876 (6b) (*k*, *i*, *e*); 2926 (8sb) (*q*, *o*, *k*, *i*, *e*); 2972 (5b) (*q*, *k*, *i*, *e*); 3004 ($^1/_2$) (*q*, *k*, *e*).

27. Methyl-tertiär-butylketon (Pinakolin) $H_3C \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation, davon einmal in der Kolonne. Kp. 105°3° bis 106°1° (Lit. Kp. 106°). Pl. 832, m. F., Sp. 0°065, $t = 14$; Pl. 833, o. F., Sp. 0°06, $t = 10$; *Ugd* s., *Sp* st., $n = 51$.

$\Delta\nu = 360$ (3b) ($\pm e$, *c*); 451 ($^1/_2$b) (*e*, *c*); 552 (3) (*f*, $\pm e$, *c*); 671 (10) (*k*, *i*, *f*, $\pm e$, *c*); 831 (4) (*k*, *e*, *c*); 934 (4) (*k*, *f*, *e*); 952 (3) (*k*, *e*); 1031 (1) (*k*, *e*); 1132 (0) (*k*, *e*); 1206 (3sb) (*k*, *e*); 1272 (3) (*k*, *e*); 1447 (4b) (*k*, *e*); 1464 (2b) (*k*, *e*); 1702 $\pm$ 4 (6b) (*f*, *e*); 2779 ($^1/_2$b) (*k*); 2872 (5b) (*p*, *k*, *e*); 2920 (10b) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2972 (10b) (*q*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*); 3000 ($^1/_2$) (*k*).

28. Di-*i*-butylketon $(H_3C)_2HC \cdot H_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$ (Fraenkel-Landau). Der Versuch, die gelb gefärbte Substanz durch Tierkohle zu entfärben, schlug fehl. Zum Teil trat Entfärbung nach dreimaliger Destillation, darunter einmal bei vermindertem Druck, ein; das nun leicht gelbliche Präparat wurde dann aber beim Bestrahlen ganz farblos. $Kp._{17}$ 58°2° bis 60°0°; Kp. 164°2° bis 167°2° (Lit. Kp. 164° bis 166°). Pl. 1090, m. F., Sp. 0°06, $t = 14$; Pl. 1091, o. F., Sp. 0°06, $t = 9^1/_2$; *Ugd* s. bis m., *Sp* m., $n = 48$.

$\Delta\nu = 261$ (3) (*e*, *c*); 345 ($^1/_2$) (*e*, *c*); 422 (2) (*e*, *c*); 534 ($^1/_2$) (*e*, *c*); 781 (1) (*k*, *e*, *c*); 836 (3b) (*k*, *e*, *c*); 958 (2) (*k*, *c*); 1040 (1) (*k*, *e*); 1054 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1126 (1) (*k*, *e*); 1171 (1) (*k*, *e*); 1206 ($^1/_2$) (*e*); 1276 ($^1/_2$) (*e*); 1331 (2b) (*k*, *e*); 1408 (2) (*k*, *e*); 1456 (6b) (*k*, *e*); 1619 (0) (*k*, *e*?); 1706 $\pm$ 7 (2b) (*e*); 2721 (2b) (*k*?); 2873 (10b) (*k*, *i*, *e*); 2905 (8) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*); 2963 (8b) (*q*, *p*, *k*, *e*).

29. Methyl-*n*-amylketon $H_3C \cdot CO \cdot C_5H_{11}$ (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation. Kp. 150°9° bis 151°3° (Lit. Kp. 151°). Pl. 1012 u. 1099, m. F., Sp. 0°06, $t = 14$ u. $t = 20$; Pl. 1013 u. 1100, o. F., Sp. 0°06, $t = 10$; *Ugd* s. bis mst., *Sp* m., $n = 50$ (1).

$\Delta\nu = 290$ (2) (*f*, $\pm e$); 399 (0) (*e*); 463 ($^1/_2$) (*e*, *c*); 592 (4) (*k*, *f*, *e*, *c*); 742 (1) (*k*, *e*, *c*); 790 (0) (*k*, *e*); 833 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 890 (2) (*k*, *e*); 960 (1) (*e*); 1033 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1070 (2) (*k*, *e*); 1117 (2) (*k*, *e*); 1168 (1) (*k*, *e*); 1302 (2) (*k*, *e*); 1416 (2) (*k*, *e*); 1448 (5sb) (*k*, *e*); 1709 $\pm$ 7 (3b) (*f*, *e*); 2877 (6b) (*k*, *i*, *e*); 2918 (8b) (*q*, *o*, *k*, *i*, *e*); 2962 (4) (*q*, *k*, *e*); 2996 ($^1/_2$) (*q*, *k*).

30. Methyl-*i*-amylketon $H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$. Herstellung nach Angabe von Salkind und Beburischwili[1]) aus Isoamylmagnesiumchlorid und Natriumacetat. Dreimalige Destillation. Kp. 143°2° bis 144°4° (Lit. Kp. 144°). Leichte Gelbfärbung der Substanz, daher schwaches Spektrum im Violett und starker *Ugd* bei Aufnahme o. F. Pl. 1086, m. F., Sp. 0°06, $t = 14$; *Ugd* s., *Sp* m.; Pl. 1087, o. F., Sp. 0°06, $t = 9^1/_2$; *Ugd* s. st., *Sp* m., $n = 39$ (1). — Das folgende Ergebnis ist weniger verlässlich.

[1]) Salkind und Beburischwili, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4502, 1909.

$\Delta\nu = 256$ (1) (*e*); 307 ($^1/_2$) (*e*); 391 (1) (*e*); 492 ($^1/_2$) (*e*); 585 (2b) (*e*); 629 (1) (*k*, *e*); 748 (1) (*k*, *e*); 817 (1) (*e*); 842 (2) (*k*, *e*); 915 (2b) (*k*, *e*); 952 (2b) (*k*, *e*); 1015 (1) (*e*); 1123 (3) (*k*, *e*); 1166 (2) (*k*, *e*); 1216 (1) (*e*); 1338 (3) (*k*, *e*); 1453 (7sb oder doppelt) (*k*, *e*); $1714 \pm 10^1/_2$ (3b) (*f*, *e*); 2711 (2) (*k*); 2878 (10) (*k*, *e*); 2918 (8) (*q*, *k*, *e*); 2962 (*q*, *p*, *k*, *e*).

31. Methyl-tertiär-amylketon $H_3C \cdot CO \cdot C\begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \\ CH_3 \end{cases}$. Herstellung durch langsames Eintropfen von Dimethyl-äthyl-essigsäurechlorid in stark gekühltes (etwa $-30°$) Zinkmethyl (Wischnegradsky Lieb. Ann. **178**, 105, 1875); hierauf Reinigung durch dreimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 130·3° bis 130·7° (Lit. Kp. 131·5° bis 132·5°). Pl. 1152, m. F., Sp. 0·06, $t = 14$; *Ugd* s. s., *Sp* m.; Pl. 1153, o. F., Sp. 0·06, $t = 9^1/_2$; *Ugd* st., *Sp* st., $n = 50$ (1).

$\Delta\nu = 363$ (2b) (*f*, *e*, *c*); 544 (2) (*e*, *c*); (582 (0) (*e*); 660 (6) (*k*, *i*, *e*, *c*); 679 (2) (*k*, *e*); 828 (2) (*k*, *f*, *e*, *c*); 909 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 950 (2) (*k*, *e*); 1008 (1) (*k*, *e*); 1058 (1b) (*k*, *e*); 1106 (0) (*k*, *e*); 1162 ($^1/_2$) (*e*); 1209 (1) (*k*, *e*); 1251 ($^1/_2$) (*e*); 1304 (1) (*k*, *e*); 1449 (5) (*k*, *e*); 1462 (4) (*k*, *e*); $1701 \pm 6·5$ (3b) (*e*); 2878 (5b) (*k*, *e*); 2926 (8sb) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2972 (7b) (*q*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*).

32. Methyl-*n*-hexylketon $H_3C \cdot CO \cdot C_6H_{13}$ (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation, zweimal bei herrschendem, einmal bei vermindertem Druck. Kp.$_{17}$ 68·8° bis 70°; Kp. 173·2° bis 174·6° (Lit. Kp. 172·9°). Pl. 1080, m. F., Sp. 0·06, $t = 14$; Pl. 1081, o. F., Sp. 0·06, $t = 9^1/_2$; *Ugd* s. s., *Sp* st., $n = 54$ (1).

$\Delta\nu = 250$ (3b) (*e*, *c*); 278 (1) (*e*); 406 ($^1/_2$) (*e*); 592 (3b) (*k*, *f*, *e*, *c*); 716 (1) (*k*, *e*); 773 (2) (*k*, *e*, *c*); 847 (2b) (*k*, *f*, *e*, *c*); 887 (1b) (*k*, *e*); 958 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1032 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1070 (3b) (*k*, *i*, *f*, *e*); 1112 (3) (*k*, *e*); 1162 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1302 (6b) (*k*, *e*); 1412 (2) (*k*, *e*); 1445 (7sb oder doppelt) (*k*, *e*); $1710 \pm 10^1/_2$ (4b) (*f*, *e*); 2721 (2sb) (*k*); 2852 (9) (*k*, *e*); 2884 (10) (*k*, *e*); 2921 (15b) (*q*, *o*, *k*, *i*. *e*); 2959 (7) (*q*, *k*, *e*); 3001 (1) (*q*, *k*).

33. Methyl-*n*-nonylketon $H_3C \cdot CH \cdot C_9H_{19}$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation, einmal bei herrschendem, einmal bei vermindertem Druck. Kp.$_{16}$ 113° bis 113·4°; Kp. 229·7° bis 231·5° (Lit. Kp. 228° bis 230°). Pl. 1082, m. F., Sp. 0·06, $t = 14$; *Ugd* s., *Sp* st.; Pl. 1083, o. F., Sp. 0·06, $t = 5$; *Ugd* s. st., Aufnahme wenig verwendbar, $n = 30$. Ergebnis weniger gesichert.

$\Delta\nu = 233$ (1b) (*e*); 412 ($^1/_2$) (*e*); 540 (0) (*e*, *c*); 587 (2b) (*e*, *c*); 717 (1) (*e*); 821 (1) (*e*); 881 (1) (*e*); 967 ($^1/_2$) (*e*); 1052 (3) (*e*); 1072 (4) (*e*); 1117 (2) (*e*); 1160 ($^1/_2$) (*e*); 1297 (5b) (*e*); 1438 (8sb) (*k*, *e*); $1710 \pm 10^1/_2$ (3b) (*e*); 2721 ($^1/_2$) (*k*); 2779 (0) (*k*?); 2853 (8) (*k*, *e*); 2884 (7) (*k*, *e*); 2900 (9) (*k*); 2915 (8) (*q*, *p*, *o*, *k*, *e*).

Das Linienspektrum des Chromoxyds und die Absorptionsspektren der Chromgläser.

Von

G. Joos und **K. Schnetzler.**

(Eingegangen am 7. 11. 33.)

Reines Cr_2O_3 zeigt bei — 190° fünf unscharfe Absorptionslinien, die für das Cr_2O_3-Gitter charakteristisch sind. In B_2O_3 löst sich Cr_2O_3 nicht, es bleiben in einer Schmelze aus dem Gemisch beider Stoffe die Linien erhalten. Bei Alkalizusatz verschwinden jedoch die Linien und das Absorptionsspektrum erhält trotz der tiefen Temperatur den Charakter des Spektrums einer wässerigen Lösung.

Die Untersuchung der linienhaften Absorptionsspektren der festen Chromsalze[1]) hat gezeigt, dass diese sehr empfindlich gegen jede Änderung der das Ion Cr^{3+} umgebenden Atome sind. Selbst wenn diese in erster Sphäre gleichbleiben, wie es bei den verschiedenen Hexaquo- und Hexamminosalzen der Fall ist, erfährt das Spektrum durch Wechsel der Anionen noch weitgehende Veränderungen. Es liegt nahe, diese Empfindlichkeit dazu zu benutzen, etwas über den Aufbau der Gläser zu erfahren, wobei die Chromionen sozusagen als Sonden in die Gläser eingeführt werden.

Da die Färbung der Gläser mit Cr_2O_3 erfolgt, musste erst einmal das Absorptionsspektrum des reinen Cr_2O_3 aufgenommen werden. Merkwürdigerweise wird in der Literatur[2]) angegeben, dass reines Cr_2O_3 keine Absorptionslinien, sondern nur Kontinuum besitze. Da wir zwar ziemlich verwaschene, aber doch gut erkennbare Linien fanden, untersuchten wir verschiedene Proben, um festzustellen, ob etwa die Vorbehandlung für das Entstehen von Linien massgebend ist. Es handelt sich dabei um folgende Stoffe:

1. Handelsübliches „amorphes" Cr_2O_3, wie es zum Färben der Gläser benutzt wird.

2. Dasselbe Pulver nach 2stündiger Erhitzung auf 1500°. Bei dieser Behandlung wird es dunkler und grobkörniger.

3. Kriställchen von Cr_2O_3, die durch Schmelzen eines Gemisches von Kaliumbichromat und Kochsalz erhalten wurde. Nach Ausziehen des Alkalis bleibt schwarzgrünes, metallisch glänzendes Cr_2O_3 zurück.

[1]) G. Joos und K. Schnetzler, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 1. 1933. [2]) Z. B. O. Deutschbein, Z. Physik **77**, 489. 1932.

Die Technik der Aufnahmen war dieselbe wie sie in der früheren Arbeit über die Absorptionslinien der Chromisalze beschrieben ist. Die Spektren aller drei Stoffe erwiesen sich als völlig identisch, sie zeigen fünf unscharfe Linien, die in Tabelle 1 mit geschätzten Intensitäten und Halbwertsbreiten angegeben sind.

Tabelle 1.

Lage Å	Halbwertsbreite Å	Intensität
7277	25	100
7187	15	50
7043	75	100
5096	5	10
5074	8	50

Die Linie 7043 ist stark asymmetrisch, ihre Intensität fällt nach kurzen Wellen langsamer ab als nach langen. Die Bezeichnung „Linie" gilt nur noch sehr bedingt, es handelt sich mehr um ein Band. Unterhalb von 5050 Å setzt starke kontinuierliche Absorption ein.

Die Spektralgebiete der Linien entsprechen denen der Chromisalze. Ein Vergleich des Spektrums mit dem des Rubins liegt nahe. Dieser entsteht ja aus dem isomorphen Cr_2O_3 durch Ersatz von etwa 98% des Chroms durch Aluminium, wobei nur eine geringfügige Änderung der Gitterparameter auftritt. Trotzdem ist das Spektrum sehr verschieden, vor allem sind die Rubinlinien unvergleichlich schärfer, auch ist die Linienzahl viel grösser. Wahrscheinlich ist im Cr_2O_3-Spektrum ein Teil der Rubinlinien zu den breiten Banden des Cr_2O_3 zusammengeflossen, während ein anderer Teil im Kontinuum verschwunden ist. Dies lässt sich qualitativ aus einer Theorie von Peierls[1]) verstehen. Nach dieser rührt die Linienbreite der Absorptionslinien der Kristalle von einer Kopplung von Anregung und Gitterschwingung her. Diese ist beim Cr_2O_3 stärker als beim Rubin, wie aus dem Fehlen der Fluorescenz beim Cr_2O_3 im Gegensatz zu ihrem Auftreten beim Rubin zu schliessen ist. Die Breite der Linien ist um so grösser, je näher gleichartige Atome sitzen, die eine besondere Art von Resonanzverbreiterung bewirken. Wir schreiben daher die grosse Breite der Cr_2O_3-Linien der engen Nachbarschaft der Cr^{3+}-Ionen in diesem Gitter zu, im Gegensatz zu den grossen Abständen im Rubin. Der gleiche Sachverhalt ist auch bei manchen Phosphoren bekannt. Bei den Alaunen gaben allerdings nach unveröffentlichten

[1]) R. Peierls, Ann. Physik **13**, 905. 1932.

Versuchen Mischkristalle aus *Cr*- und *Al*-Alaun keine weitere Verschärfung der Linien gegenüber dem reinen Chromalaun. Dies braucht aber den obigen Ausführungen nicht zu widersprechen, da schon im reinen Chromalaun der Abstand der gleichartigen Ionen so gross ist, dass eine weitere Verdünnung keinen Einfluss mehr hat.

Die grosse Verschiebung der Linien von Cr_2O_3 gegenüber den Rubinlinien dürfte dagegen auf die Änderung der umgebenden Felder zurückzuführen sein; die Salzspektren zeigen ja, wie empfindlich die Lage der Linien gegen die Änderung der Umgebung ist.

An Gläsern wurden nun untersucht:

1. Reines B_2O_3, versetzt mit 1% Cr_2O_3 und auf 1500° 2 Stunden lang erhitzt. Das Produkt ist ein klares Grundglas mit grünen Einschlüssen. Dass keine Lösung eintritt, ist bekannt[1]). Dem entspricht das Absorptionsspektrum, welches mit dem des reinen Cr_2O_3 identisch ist.

2. Borsäuregläser mit 2% Cr_2O_3 und Zusätzen von Na_2O, von K_2O und von P_2O_5. Diese Gläser zeigen ein milchigtrübes, blaugrünes Aussehen.

3. Boraxgläser mit verschiedenem Chromgehalt. Diese Gläser sind klar grün.

Für die Herstellung der Gläser sagen wir Herrn Dr. Berger vom Glaswerk Schott u. Gen. unseren wärmsten Dank.

Bei den Gläsern der Klasse 2 wurde folgendes beobachtet: Steigender Alkaligehalt lässt die Chromoxydlinien verschwinden, ohne sie sonst zu beeinflussen. Bei 10% K_2O sind die Linien eben noch zu sehen, bei 10% Na_2O sind sie bereits verschwunden, ebenso bei 15% K_2O. Es bleiben zwischen 6200 und 7200 Å drei Absorptionsstreifen von über 100 Å Breite. Auch das Phosphorglas zeigt nur noch ein Kontinuum, in welchem eine besonders durchlässige Stelle bei 6760 Å hervortritt. Das grosse Durchlässigkeitsgebiet bei 5500 wird nicht sehr verändert. Dieses bedingt ja auch die Farbe des Glases, welche von der des reinen Cr_2O_3 nicht viel abweicht. Auf die Ähnlichkeit des Kontinuums mit dem Spektrum wässeriger Chromisalzlösungen haben neuerdings W. Weyl und E. Thümen[2]) hingewiesen.

Bei den Boraxgläsern fehlt ebenfalls jede linienhafte Absorption. In dem Kontinuum fällt wieder ein Durchlässigkeitsgebiet bei 6760 Å auf, daneben einige andere Schwankungen der Absorptionsstärke.

[1]) Gürtler, Z. anorg. Ch. **40**, 225. 1904. [2]) W. Weyl und E. Thümen, Glastechn. Ber. **11**, 113. 1933.

Um an ein und demselben Glas den Übergang zum Linienspektrum zu studieren, wurde ein klares Boraxglas, das 1% Cr_2O_3 enthielt, entglast. Zu diesem Zweck wurde das gut gepulverte Glas in einem langen Schiffchen mehrere Stunden lang einem Temperaturgefälle zwischen 900° C und Zimmertemperatur ausgesetzt. Nach der Abkühlung fand sich in der Mitte ein trübes Produkt, das wieder schwache Cr_2O_3-Linien zeigte.

Wenn man nun nach der Deutung der Ergebnisse fragt, so ist offenbar in allen den Fällen, bei denen die Cr_2O_3-Linien auftraten, keine Lösung, d. h. keine Zerstörung des Cr_2O_3-Gitters erfolgt. Diese wird durch das Verschwinden der Linien angezeigt. Warum treten nun aber keine neuen Linien auf? Wenn das Glas eine Struktur hätte, bei der eine gewisse Anzahl von Umgebungsfeldern immer wiederkehren würde, so müsste eine grosse Anzahl von Linien auftreten. Wenn nun aber trotz der tiefen Temperatur das Absorptionsspektrum viel mehr dem der wässerigen Lösungen von Chromsalzen entspricht, so ist daraus mit einiger Sicherheit zu schliessen, dass die Struktur des Glases keine Periodizität besitzt. Dieses Fehlen jeder Periodizität ist ja gerade für die neuerdings von Zachariasen[1]) entwickelten Vorstellungen kennzeichnend. Während bei wässerigen Lösungen die Wärmebewegung für einen fortwährenden Wechsel der Umgebungsfelder sorgt, muss bei der Lösung in Glas, da die Linien auch bei −190° fehlen, die Unregelmässigkeit der Umgebungsfelder durch die Struktur des Glases selbst bedingt sein.

[1]) W. H. Zachariasen, J. Am. chem. Soc. **54**, 3841. 1932.

Jena, Theoretisch-physikalisches Seminar der Universität.
Oktober 1933.

Zur Kinetik der katalytischen Hydrierung.

Von

Georg-Maria Schwab und Walter Brennecke.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 11. 33.)

Es werden Messungen über die Reaktionsordnung der katalytischen Hydrierung mit Nickel mitgeteilt. Der Verstärkereffekt, den Kupferzusatz hervorbringt, wird reaktionskinetisch und röntgenographisch untersucht.

In einer früheren Arbeit haben SCHWAB und RUDOLPH[1]) die katalytische Hydrierung des Zimtsäure-äthylesters in alkoholischer Lösung an Nickel bei Zimmertemperatur als Beispielreaktion für eine Untersuchung über Fragen der aktiven Zentren benutzt[2]). Sie hat sich hierfür als geeignet erwiesen, weil sie gesetzmässig und reproduzierbar verlief und auch die auftretenden Störungen quantitativ formulierbar waren. Aus diesem Grunde wird in vorliegender Arbeit dieselbe Reaktion für die reaktionskinetischen Fragen der Hydrierung selbst herangezogen. Wie aus der Studie von W. HÜCKEL[3]) ersichtlich ist, ist über diese Fragen wenig Exaktes bekannt (vgl. dazu auch O. SCHMIDT[4])).

Versuchsanordnung und Versuchstechnik.

Versuchsanordnung und Versuchstechnik schliessen sich eng an das bei SCHWAB und RUDOLPH bewährte und von ihnen beschriebene

[1]) G.-M. SCHWAB und L. RUDOLPH, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 427. 1931.

[2]) Gegen die erwähnte Arbeit sind neuerdings Einwände erhoben worden, auf die in aller Kürze eingegangen sei. 1. O. SCHMIDT (Z. physikal. Ch. (A) **165**, 133. 1933) betont, dass die benutzte Oberflächenmessung durch die Auflösungsgeschwindigkeit wegen der Diffusionsverhältnisse nur relative Werte, nämlich den „Gehalt der Pulver an kleinsten Teilchen", angibt. 2. J. ECKELL (Z. Elektrochem. **39**, 423. 1933) meint, dass die Auflösungsgeschwindigkeit durch Passivitätserscheinungen gefälscht sein kann. Beide Fälle schliessen sich zunächst gegenseitig aus. Im einzelnen ist zu sagen: Zu 1: Für unsere Schlussfolgerungen kommt es ja gerade nur darauf an, dass eben die „kleinsten Teilchen" relativ am reichsten an aktiven Zentren sind, und dieser Befund ist unabhängig von den Absolutwerten der Gesamtoberflächen. Zu 2: Wenn die Geschwindigkeit des chemischen Vorganges überhaupt zur Beobachtung kommt, kann dies auf obigen Befund nur dann von Einfluss sein, falls die aktiven Zentren infolge Passivierung langsamer gelöst werden als die inaktive Oberfläche, was zu beweisen wäre. *G.-M. Schwab, L. Rudolph.*

[3]) W. HÜCKEL, Katalyse mit kolloiden Metallen, Leipzig 1927. [4]) O. SCHMIDT, Z. Elektrochem. **39**, 824. 1933.

Verfahren an. Das Prinzip ist folgendes: Die benutzte SMITH- und SPOEHRsche[1]) Apparatur (SCHWAB und RUDOLPH, loc. cit., Fig. 1) besteht aus einer im Thermostaten bewegten Schüttelbirne, die mit einem Wasserstoffgasraum in Verbindung steht, der sowohl bei konstantem Druck wie bei konstantem Volumen durch die Reaktion messbar entleert werden kann. Ester und Katalysator können unter Luftabschluss in die Birne eingeführt, der Ester ebenso entnommen werden.

Materialien.

Der Zimtsäure-äthylester und der als Lösungsmittel dienende Alkohol sowie der Wasserstoff wurden genau in der loc. cit. beschriebenen Weise hergestellt bzw. gereinigt und aufbewahrt. Alkohol und Ester waren vor der Destillation mit Nickelpulver geschüttelt worden. Das Nickel für die Katalyse wurde (mit Ausnahme der bei den Versuchen des letzten Abschnittes benutzten Katalysatoren, deren Herstellung dort beschrieben ist) aus Nickelcarbonat durch 25stündige Reduktion im Wasserstoffstrom in einem kleinen elektrischen Drehofen bei etwa 250° C bis zum Ausbleiben der Wasserbildung dargestellt. Alle Versuche wurden mit Teilen derselben Nickelprobe gemacht, die im Reduktionsrohr selbst eingeschmolzen unter Wasserstoff aufbewahrt blieb und von der Proben im Wasserstoffstrom entnommen wurden. Das Ausgangsmaterial war die gröbere Schlämmfraktion (*Ni* I von SCHWAB und RUDOLPH) einer grösseren Menge von Nickelcarbonat kobaltfrei Kahlbaum.

Die Ordnung nach dem Wasserstoffdruck.

Zunächst wurde untersucht, welche Reaktionsordnung die Hydrierung in bezug auf den Druck des überstehenden Wasserstoffs hat. W. HÜCKEL[2]) gibt nur an, dass meist die Geschwindigkeit konstant bleibt, abgesehen von merkwürdigen Erscheinungen — Schwellenwerten — bei Katalysatoren mit Schutzkolloid. Der Gasraum wurde auf ein bestimmtes konstantes Volumen eingestellt, bei Atmosphärendruck gefüllt und dann die Abnahme des Druckes zeitlich verfolgt. Das allgemeine Bild ist bei genügender Schüttelgeschwindigkeit folgendes: Immer, wenn Vergiftungen, besonders durch Luft, ausgeschlossen bleiben, ist die Hydrierungsgeschwindigkeit von Atmosphärendruck an bis unterhalb etwa 200 mm Wasserstoff (darunter

[1]) J. H. C. SMITH und H. A. SPOEHR, J. Am. chem. Soc. **48**, 107. 1926.
[2]) W. HÜCKEL, loc. cit., S. 61 und 67.

macht sich der Alkoholdampfdruck störend bemerkbar) fast konstant, und auch nach wiederholter Wiederherstellung des anfänglichen Wasserstoffdruckes setzt die Reaktion mehrmals wieder ziemlich mit ihrer alten Geschwindigkeit ein, um erst abzuklingen, wenn nach dem berechneten Wasserstoffverbrauch die vorgelegte Estermenge ihrer Erschöpfung entgegengeht.

Tabelle 1.

t	$-\Delta p$	$-\left(\frac{dp}{dt}\right)_m$
Versuch vom 2. 2.		
0	0	—
20	40	1·9
40	76	1·8
60	112	1·75
80	146	1·75
100	182	1·8
120	218	1·8
140	254	1·75
160	288	1·7
180	322	1·75
200	358	1·75
220	392	1·7
240	426	—
Versuch vom 28. 1.		
0	0	—
20	66	3·15
40	126	2·9
60	182	2·8
80	238	2·85
100	296	2·9
120	354	2·95
140	414	3·05
160	476	—
Versuch vom 23. 11. Anfangsdruck 140 mm		
0	0	—
10	1·0	0·12
20	2·4	0·15
30	4·0	0·12
40	4·8	0·10
50	6·0	0·11
60	7·0	0·11
70	8·2	0·13
80	9·6	0·12
90	10·6	0·10
100	11·6	—

t	$-\Delta p$	$-\left(\frac{dp}{dt}\right)_m$	
Versuch vom 1. 2.			
0	0	—	
20	112	5·6	
40	224	5·5	
60	332	5·15	
80	430	—	
H_2 nachgefüllt			
0	0	—	
20	100	4·85	
40	194	4·75	
60	290	4·60	
80	378	4·20	
100	458	3·80	
120	530	—	
H_2 nachgefüllt			
0	0	—	Ester verbraucht
20	62	3·0	
40	120	2·6	
60	166	2·25	
80	210	2·0	
100	246	—	
Ester nachgefüllt			
0	0	—	
20	78	3·75	
40	150	3·6	
60	222	3·6	
80	294	3·5	
100	362	3·4	
120	430	3·35	
140	496	—	

Tabelle 1 zeigt einige der mit verschiedenen Nickelmengen ausgeführten Versuche. Die erste Spalte gibt die Zeit t an, die zweite die bis zu dieser Zeit insgesamt eingetretene Druckabnahme $-\Delta p$,

die dritte Spalte die mittlere Geschwindigkeit $-\left(\frac{dp}{dt}\right)_m$, die jedesmal von einem Punkt zum übernächsten als Differenzenquotient berechnet wurde. Sehr zahlreiche Einzelversuche zeigen das Bild der mitgeteilten Messungen vom 28. Januar oder 2. Februar, nämlich völlige Konstanz der Geschwindigkeit. Wo, wie in dem Versuch vom 1. Februar, eine leichte, dem Druckabfall nicht entfernt vergleichbare Abklingung stattfindet, nimmt auch nach Wiederherstellung des Anfangsdruckes die Geschwindigkeit nicht mehr ganz den anfänglichen, sondern eher den zuletzt erhaltenen Wert an; wir haben praktische Gründe, dieses Verhalten auf eine Vergiftung mit durch Undichtigkeiten (beweglicher Anschluss der Birne!) eingedrungener Luft zurückzuführen. Auch ein Versuch, wo von 140 mm Anfangsdruck ausgehend hydriert wurde (23. November) zeigt, wenn auch über einen nur kleinen Bereich, konstante Geschwindigkeit.

Im ganzen ergibt sich also, dass in dem bestrichenen Bereich die Hydrierung unabhängig vom Wasserstoffdruck, d. h. nach nullter Ordnung für den Wasserstoff, vor sich geht. Wenn daher O. Schmidt[1]) meint: „Die Geschwindigkeitskonstante der meisten Hydrierungen wird durch die Gleichung der monomolekularen Reaktion gegeben . . . Der Verlauf einer Reaktion nullter Ordnung ist in den meisten Fällen durch Erhöhung der Aktivität des Kontaktes während des Versuches vorgetäuscht", so möchten wir wenigstens für unseren Fall demgegenüber vielmehr meinen, dass die Reaktion nach nullter Ordnung verläuft und dass vereinzelte Annäherungen an eine höhere Ordnung (Geschwindigkeitsabnahme) durch Verminderung der Aktivität (Vergiftung) vorgetäuscht werden. Dass eine Erhöhung der Aktivität während der Hydrierung nicht in Betracht kommt, ergibt sich eindeutig aus den Versuchen des nächsten Abschnittes sowie aus denen der früheren Mitteilung[2]).

Cremer und Polanyi[3]) haben in dem Restwasserstoff nach Hydrierung von Styrol keine Anreicherung des schwereren Wasserstoffisotops finden können. Sie schliessen aus diesem Befund unter Annahme erster Ordnung nach dem Wasserstoff, dass die Hydrierungsgeschwindigkeiten für die beiden Isotopen sich nicht um mehr als 1:2·5, d. h. um weniger als 150 %, unterscheiden können. Wenn die

[1]) O. Schmidt, Z. Elektrochem. **39**, 824. 1933. [2]) G.-M. Schwab und L. Rudolph, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 427. 1931. [3]) E. Cremer und M. Polanyi, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 443. 1932.

hier festgestellte Reaktion nullter Ordnung auch auf Styrol und auch auf niedrigere Partialdrucke ausdehnbar ist, erfährt dieser Befund eine weitere Verschärfung dahin, dass der Geschwindigkeitsunterschied nicht mehr als 5% betragen kann.

Die Ordnung nach der Esterkonzentration.

Zur Ermittlung der Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Esterkonzentration wurde eine Lösung hydriert, die anfänglich 0·0493 mol. war, also in den jedesmal vorgelegten 90 cm^3 Lösung 5·47 mMol. = 0·963 g des Esters enthielt, was einem gesamten Wasserstoffverbrauch von 132 cm^3 bei 715 mm Druck und 20° C Gastemperatur entsprach. Die Durchhydrierung dieser Menge wurde bei konstantem Druck (um 715 mm) zeitlich verfolgt. Es wurde eine Anzahl von Versuchen dieser Art bei 25° oder 30° sowie (wegen der noch zu besprechenden Bestimmung des Temperaturkoeffizienten) eine längere Reihe davon bei 50° und eine bei 40° ausgeführt. Alle Versuche zeigten dasselbe kinetische Bild. Ein Beispiel gibt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Versuch vom 27. April. Temperatur 50°. $k = 0{\cdot}286$; $b = 0{\cdot}006$.

c	$\left(-\frac{dc}{dt}\right)_{beob}$	$\left(-\frac{dc}{dt}\right)_{ber}$	Δ Prozent
123	23	20·2	− 12
100	18·4	17·9	− 3
82	14·9	15·7	+ 5
66	13·6	13·5	− 1
52	11·1	11·3	+ 2
41·5	8·9	9·5	+ 7
33	7·9	7·9	0
18	5·2	4·6	− 11
10	2·7	2·7	0
5	1·4	1·4	0

Die erste Spalte enthält die Esterkonzentration c in Kubikzentimeter noch nicht verbrauchten Wasserstoffes, die zweite die Geschwindigkeit $-\frac{dc}{dt}$ in cm^3/Minute, als Differenzenquotient von Punkt zu Punkt berechnet. Alle angestellten Versuche lassen sich ohne irgendwelche systematischen Abweichungen gut wiedergeben durch eine Gleichung der Form:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{kc}{1+bc}.$$

Die vierte Spalte der Tabelle 2 zeigt die so berechneten Werte, die letzte die Abweichung in Prozent. Die Übereinstimmung ist für

Messungen dieser Art befriedigend und bewegt sich bei insgesamt 15 Versuchen bei verschiedenen Temperaturen in der angegebenen Grössenordnung.

Die gefundene Gleichung hat die Form der LANGMUIRschen Adsorptionsisotherme. In dieser bedeutet k die Geschwindigkeitskonstante (eigentlich die Geschwindigkeitskonstante für die Abreaktion des Adsorbats, multipliziert mit dem Adsorptionskoeffizienten), und b den Adsorptionskoeffizienten des Esters an den aktiven Bezirken des Nickels.

Durch graphische Aufzeichnung der reziproken Isotherme:

$$-\frac{dt}{dc} = \frac{1}{k}\left(\frac{1}{c}\right) + \frac{b}{k}$$

wurden für jeden Versuch die beiden Konstanten b und k ermittelt. Sie sind, soweit sie noch diskutiert werden sollen, in Tabelle 3 zusammengestellt.

Über ihre Zahlenwerte ist folgendes zu sagen: b hat physikalisch die Bedeutung des reziproken Wertes derjenigen Konzentration, bei der die Sättigung der aktiven Bezirke mit Ester halb erreicht ist. Wie man in der Tabelle sieht, sind die Schwankungen dieser Grösse um einen Wert von $\frac{1}{b} \approx 10^2$ herum sehr gross, was an ihrer Eigenschaft als Mass der Krümmung der Geschwindigkeitskurven und damit ihrer sehr ungenauen Ermittlung liegt. Es erübrigt sich daher, auf den sehr kleinen Temperaturkoeffizienten von b oder auf die sonstige Variabilität dieser Grösse einzugehen.

Für k dagegen lassen sich systematische Abhängigkeiten feststellen. Von SCHWAB und RUDOLPH[1]) ist gezeigt worden, dass die Hydrierungsgeschwindigkeit der anwesenden Nickelmenge proportional ist, dass sie aber bei Hydrierung mehrerer Esterportionen hintereinander durch ein mit dem Ester eingeschlepptes Gift allmählich zurückgeht und daher dargestellt werden kann durch die Gleichung:

$$v = a(n - \beta s) \quad \text{oder} \quad \frac{v}{n} = a - a\beta \cdot \frac{s}{n},$$

wo v die Geschwindigkeit (damals wegen der höheren Esterkonzentration nach nullter Ordnung angesetzt), a die „Aktivität" des Nickels, n die anwesende Nickelmenge in Gramm, s die Zahl der bereits eingebrachten Esterportionen, β die von einer Esterportion durch Vergiftung ausgeschalteten Gramme Nickel bedeutet. Für die aus der

[1]) G.-M. SCHWAB und L. RUDOLPH, loc. cit.

feinsten Schlämmfraktion des Nickelcarbonates hergestellten Katalysatoren (*Ni* II) war diese Gleichung gut bestätigt gefunden worden. Für die in den jetzigen Versuchen benutzte Fraktion *Ni* I dagegen fanden SCHWAB und RUDOLPH, dass die obiger Gleichung entsprechenden Geraden $\left(\text{Auftragung von } \frac{v}{n} \text{ gegen } \frac{s}{n}\right)$ für verschiedene Nickelmengen nicht zusammenfielen. Dieser Befund bestätigt sich auch in den vorliegenden Versuchen, wenn man die maximale Geschwindigkeit als v in die Rechnung einsetzt. Die Geraden, die hier nicht wiedergegeben seien, verschieben sich nach jedem Nickelzusatz zu höheren $\frac{v}{n}$-Werten.

Es liegt nahe, dies darauf zurückzuführen, dass die Reaktionsordnung nicht berücksichtigt wurde. Das sei jetzt geprüft. Die Versuche sind so angelegt, dass wie in der früheren Mitteilung während einer längeren Reihe von Hydrierungen die Nickelmenge systematisch gesteigert und mit jeder Nickelmenge mehrere Esterportionen hintereinander hydriert wurden. In dieser Art liegt eine Reihe bei 40° und eine bei 50° vor. Die zugehörigen Werte von n, s sowie $\frac{s}{n}$ sind in Tabelle 3 mit eingetragen worden, ebenso auch die Werte von $\frac{k}{n}$, die streng genommen statt $\frac{v}{n}$ einzusetzen sind. Einige k, die bei abweichenden Temperaturen gemessen sind, wurden mit dem in demselben Versuch gemessenen Temperaturkoeffizienten (siehe unten) auf 50° umgerechnet (eingeklammerte Werte).

Tabelle 3.

Versuch vom	°C	n	s	$\frac{s}{n}$	$k_{25°}$	$k_{40°}$	$k_{50°}$	b	$\frac{k}{n}$	$100\frac{d\log v}{dT}$	
26. 2.	25	—	1	—	0·3	—	—	0·03	—	—	
2. 3.	25	—	1	—	0·35	—	—	0·021	—	—	
7. 3.	25	—	1	—	0·35	—	—	0·046	—	—	
8. 3.	25	—	1	—	0·13	—	—	0·020	—	—	
20. 4.	50	0·630	1	1·59	—	—	1·14	0·046	1·81	2·08	
21. 4.	48·5	0·630	2	3·18	—	—	(0·316)	0·046	0·52	2·86	
22. 4.	40	0·930	3	3·23	—	0·455	(0·77)	0·032	0·828	2·28	
25. 4.	50	0·930	4	4·30	—	—	0·250	0·063	0·270	3·23	
26. 4.	50	1·274	5	3·92	—	—	0·50	0·005	0·392	2·58	
27. 4.	50	1·274	6	4·70	—	—	0·286	0·006	0·224	3·08	2·58
2. 5.	40	0·550	1	1·82	—	0·600	—	0·018	1·09	1·45	
3. 5.	40	0·550	2	3·64	—	0·149	—	0·008	0·273	1·49	
4. 5.	40	0·550	3	5·45	—	0·124	—	0·019	0·226	3·54	
6. 5.	40	0·855	4	4·68	—	0·188	—	0·003	0·220	2·47	
9. 5.	40	0·855	5	5·85	—	0·308	—	0·032	0·360	3·36	

Trägt man jetzt $\frac{k}{n}$ gegen $\frac{s}{n}$ auf, so erhält man die Fig. 1, die die Kurven für 40° und für 50° enthält. Man sieht, dass die Berücksichtigung der Reaktionsordnung das Auseinanderfallen der Kurven für verschiedene Nickelmengen vollkommen beseitigt hat. Allerdings sind die Kurven, besonders die bei 40° aufgenommene, nicht so geradlinig, wie es die Theorie verlangt, sondern eher konvex gegen die $\frac{s}{n}$-Achse. Diese Erscheinung ist eine ganz spezielle Eigenschaft von Ni I, sie wurde weder früher für Ni II noch bei den unten zu besprechenden Fällungskontakten angetroffen. Sie beruht wahrscheinlich auf einer ausgerechnet bei diesem Präparat vorhandenen Verschiedenwertigkeit der Zentren (siehe unten). Vielleicht ist aber auch nur der erste, höchste Punkt, der des Frischansatzes, als herausfallend zu betrachten.

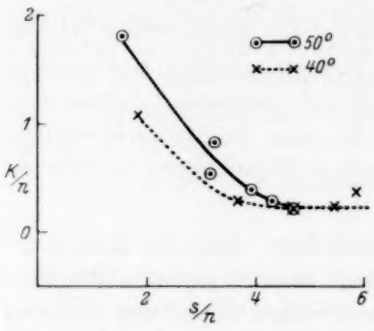


Fig. 1. $\frac{k}{n} - \frac{s}{n}$-Kurven für Ni aus grobem $NiCO_3$.

Der Temperaturkoeffizient.

Aus den dargelegten Verhältnissen geht schon hervor, dass die Genauigkeit, mit der die Versuche reproduziert werden können, wohl nicht ausreichen wird, um exakte Temperaturkoeffizienten oder gar Aktivierungswärmen zu messen. Immerhin wurde der Versuch unternommen, indem bei den soeben besprochenen Versuchsreihen auch die Temperatur verändert wurde. Jeweils vor Aufheizung des Thermostaten auf die Versuchstemperatur (40° bzw. 50°) wurden einige Kubikzentimeter Wasserstoff bei 25° weghydriert, so dass der Geschwindigkeitssprung vor und nach dem Aufheizen bestimmt werden konnte. Die letzte Spalte der Tabelle 3 gibt diese Werte in der Form $\frac{d \log v}{d T}$ wieder. Man sieht, dass der Temperaturkoeffizient bei Erneuerung der Esterbeschickung zunimmt und bei Zufuhr frischen Nickels abnimmt, was, wenigstens im Rahmen der Versuchsgenauigkeit, wieder auf eine Verschiedenheit der Zentren bei diesem Präparat hindeutet. Der Temperaturkoeffizient ist aber nicht etwa, wie $\frac{k}{n}$, eine eindeutige Funktion von $\frac{s}{n}$. Mittelt man alle gemessenen Werte und bezieht

sie auf eine mittlere Temperatur von 35°, so ergibt sich eine Aktivierungswärme von $q = 11$ kcal, während die Extreme bei 6 bzw. 15 kcal liegen. Die Werte stehen in Übereinstimmung mit den Messungen von ZELINSKY und BALANDIN[1]), die an Nickel, allerdings für aromatische Doppelbindungen, 10 kcal finden.

Vergiftungsversuche.

Um den Einfluss eines von vornherein künstlich zugesetzten Giftes auf den Verlauf der Erscheinungen zu untersuchen, wurde vorsichtig etwas Äthylmercaptan dem Reaktionssystem zugesetzt, indem ein mit Mercaptan benetzter feiner Glasfaden hineingetaucht wurde. Das Ergebnis ist eine Verminderung der Geschwindigkeit, wie folgender Versuch (Tabelle 4) zeigt:

Tabelle 4.

c	v	c	v
		Mercaptan zugefügt	
133·7	9·0	94·5	4·4
124·7	9·6	90·1	3·0
115·1	5·8 (?)	87·1	3·1
109·3	7·6	84·0	3·3
101·7	7·2	80·7	3·7
		77·0	3·7

usw.

Die systematische Versuchsreihe, die daraufhin mit einem in dieser Weise vergifteten System gemacht wurde, zeigt Tabelle 5 in derselben Anordnung wie Tabelle 3:

Tabelle 5.

Versuch vom	°C	n	s	$\frac{s}{n}$	$k_{40°}$	b	$\frac{k}{n}$	$100\,\frac{d \log v}{dT}$	
23. 5.	40	0·578	1	1·73	0·25	0·0075	—	3·03	
24. 5.	40	0·585	1	1·71	0·834	0·0176	1·43	2·28	
25. 5.	40	0·585	2	3·42	0·21	0·015	0·36	2·87	3·12
27. 5.	40	0·585	3	5·14	0·09?	0·006?	0·17	3·45	
31. 5.	40	0·721	4	5·55	0·112	0·0055	0·155	3·08	
1. 6.	40	0·721	5	6·93	0·066	0·0077	0·092	4·01	

Man sieht leicht, dass die Abhängigkeit von der Esterbeschickung und der Nickelmenge auch nach anfänglicher Mercaptanvergiftung

[1]) N. D. ZELINSKY und A. A. BALANDIN, Z. physikal. Ch. **126**, 267. 1927.

nicht wesentlich verändert ist, ausser dass alle Werte etwas kleiner geworden sind. Auch die Krümmung der $\frac{k}{n} - \frac{s}{n}$-„Geraden" tritt wieder auf. Dagegen ist der Einfluss auf den Temperaturkoeffizienten merklich. Dieser ist erstens bedeutend konstanter geworden (wenn auch seine Abhängigkeit von s und n der Richtung nach dieselbe geblieben ist), zweitens aber ist er wesentlich erhöht worden; das Mittel entspricht jetzt einer Aktivierungswärme von $q = 13{\cdot}3$ kcal. Das ist offenbar ein Anzeichen dafür, dass die differenziertesten Zentren, die die kleinste und die variabelste Aktivierungswärme besitzen, ausgeschaltet sind und nur noch Zentren höherer und gleichmässigerer Aktivierungswärme wirksam geblieben sind.

Diskussion der kinetischen Messungen.

Das Hauptresultat der Versuche ist, dass im Einzelansatz die Geschwindigkeit wiedergegeben werden kann durch:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{kc}{1+bc} \cdot (p_{H_2})^0.$$

Da der Temperaturkoeffizient erheblich ist, ist diese Gleichung als Ausdruck nicht für einen Diffusionsvorgang, sondern für eine geschwindigkeitsbestimmende chemische Reaktion an der Oberfläche des Katalysators anzusehen. Ihre Bedeutung ist jedenfalls folgende: das Metall ist stets mit Wasserstoff gesättigt. Dann herrscht an seiner Oberfläche eine konstante Konzentration an H-Atomen (oder, was dasselbe ist, in seiner Oberfläche eine konstante Protonenkonzentration in dem Elektronengas von ebenfalls konstanter Konzentration). Diese H-Atome reagieren bimolekular — oder zu zweit trimolekular in günstigen Konstellationen — mit adsorbierten Estermolekeln, deren Adsorption „mittelstark" ist, d. h. im Versuchsbereich von der Sättigung bei $c \gg 100$ bis zur Geltung des Verteilungssatzes bei $c < 10$ abfällt.

Weniger übersichtlich gegenüber diesen klaren Verhältnissen ist der Einfluss des den Ester begleitenden Giftstoffes. Es muss jedoch wiederholt werden, dass die hier liegenden Schwierigkeiten eine spezielle Eigenschaft des Katalysators *Ni* I sind. Während in den früher[1]) beschriebenen Versuchen mit *Ni* II sowie auch in den unten zu beschreibenden mit Fällungskontakten einfach die mit jeder Esterportion eingeschleppte Giftmenge immer denselben Betrag an Nickelaktivität

[1]) G.-M. Schwab und L. Rudolph, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 427. 1931.

vernichtet, hat es hier den Anschein (Flacherwerden der $\frac{k}{n} - \frac{s}{n}$-Kurven, Ansteigen des Temperaturkoeffizienten, Mercaptaneinfluss auf diesen), als ob mit zunehmender Vergiftung in steigendem Masse schlechter wirkende Zentren als vorwiegende Träger der Katalyse übrig bleiben. Dass eine ähnliche Abstufung nicht auch mit steigender Esterbelegung im Einzelversuch auftritt — was sich in einem zeitlichen Anstieg von k zeigen müsste — liesse sich dann so verstehen, dass die Adsorbierbarkeit des Esters viel weniger von der Natur der Zentren abhängt, als seine Reaktivität und auch als die Adsorbierbarkeit des Giftes. Als Abstufung der Zentren kann dabei vielleicht an die Abstufung Ecken—Kanten bzw. genauer Oktaederflächen—Rhombendodekaederflächen gedacht werden. Jedenfalls handelt es sich aber um eine Zentrenverteilung, die nur für das aus groben Sekundärteilchen von Nickelcarbonat reduzierte Metall charakteristisch ist. Übrigens sind die auf eine solche Abstufung hindeutenden Daten, wie gezeigt, wenig sicher, so dass sich auch aus diesem Grunde eine eingehendere Diskussion erübrigt.

Nickel—Kupfer-Mischungen.

Schliesslich wurde untersucht, wie die Hydrierungsaktivität des Nickels sich ändert, wenn verschiedene Mengen eines nicht hydrierungsaktiven Fremdmetalles beigemengt werden. Es wurde Kupfer gewählt, das mit Nickel eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bildet[1]). Aus Lösungen von Nickelformiat und Kupfersulfat, die im Molverhältnis 4:1, 3:1, 2:1 vermischt wurden, sowie aus reiner Nickelformiatlösung wurden mit Natronlauge in der Hitze CuO und $Ni(OH)_2$ gemeinsam ausgefällt, gekocht und mit heissem Wasser bis zur Freiheit des Waschwassers von OH', SO_4'' und $Na^{\cdot}$ (Flammenfärbung) gewaschen. Die so erhaltenen Oxydgemische wurden im Wasserstoffstrom im Drehofen bei 250° $5^1/_2$ Stunden reduziert und das Mischmetall jeweils im Reduktionsrohr eingeschmolzen und portionsweise im Wasserstoffstrom entnommen. Hydriert wurden 30 cm^3 einer anfangs 0·22 mol. Esterlösung bei 25°.

Die Hydrierung mit diesen „Fällungskontakten" vollzog sich wieder, und zwar besonders streng, nach der Langmuirschen Adsorptionsisotherme, und hier folgten auch die Kurven der $\frac{k}{n}$ gegen $\frac{s}{n}$ gut dem von Schwab und Rudolph gefundenen Gesetz, d. h. sie waren

[1]) Siehe z. B. R. Schenck, Physikalische Chemie der Metalle, Halle 1909, S. 45.

gerade Linien und unabhängig von der Nickelmenge. Daher konnte aus ihren Ordinatenabschnitten jeweils die Aktivität a extrapoliert werden. Tabelle 6 gibt in der gewohnten Anordnung die Ergebnisse wieder (n bedeutet hier Gramme des Mischmetalles).

Tabelle 6.

Katalysator	Versuch vom	n	s	$\frac{s}{n}$	$k_{25°}$	b	$\frac{k}{n}$
Ni	1. 12.	0·302	1	3·3	0·40	0·030	1·33
	4. 12.	0·302	2	6·66	0·25	0·018	0·83
	6. 12.	0·466	3	6·44	0·526	0·040	1·13
	8. 12.	0·466	4	8·58	0·167	0·013	0·358
	13. 12.	0·466	5	10·7	0·091	0·007	0·195
4 *Ni* + 1 *Cu* . .	8. 11.	0·223	1	4·6	0·227	0·0125	1·02
	11. 11.	0·743	3	4·1	1·00	0·010	1·35
	13. 11.	0·743	4	5·38	0·352	0·012	0·474
	14. 11.	0·943	5	5·31	0·571	0·011	0·606
	16. 11.	0·943	6	6·37	0·20	0·008	0·212
	24. 11.	1·107	7	6·33	0·146	0·006	0·132
3 *Ni* + 1 *Cu* . .	19. 10.	0·41	1	2·44	0·71	0·023	1·73
	20. 10.	0·41	2	4·88	0·16	0·006	0·39
	21. 10.	0·564	3	5·32	0·267	0·0075	0·475
	28. 10.	1·112	7	6·3	0·571	0·021	0·513
	2. 11.	1·112	8	7·2	0·208	0·005	0·188
	3. 11.	1·112	9	8·1	0·118	0·005	0·106
2 *Ni* + 1 *Cu* . .	4. 10.	0·621	1	1·61	0·50	0·021	0·805
	5. 10.	0·621	2	3·22	0·214	0·013	0·344
	6. 10.	0·865	3	3·47	0·280	0·007	0·324
	7. 10.	0·865	4	4·63	0·146	0·009	0·169
	10. 10.	1·377	5	3·64	0·316	0·003	0·230
	11. 10.	1·377	6	4·36	0·158	0·005	0·115
	12. 10.	1·626	7	4·30	0·154	0·0015	0·095

Die Diagramme $\frac{k}{n}$ gegen $\frac{s}{n}$ zeigt Fig. 2. Die aus den Geraden extrapolierten Aktivitäten, d. h. die Geschwindigkeitskonstanten für 1 g des unvergifteten Katalysators, sind:

	für *Ni*	4 *Ni* + 1 *Cu*	3 *Ni* + 1 *Cu*	2 *Ni* + 1 *Cu*	*Cu*
	2·0	3·5	2·5	1·2	—
additiv berechnet:	(2·0)	1·7	1·6	1·4	0

Die Verhältnisse werden noch deutlicher durch Fig. 3, in der die Aktivität gegen die atomprozentische Zusammensetzung aufgetragen ist und die punktierte Linie die nach der Mischungsregel (Additivität) zu erwartenden Werte wiedergibt. Man sieht, dass Kupfer, besonders bei geringen Zusätzen, eine bedeutende Verstärkung der katalytischen Wirksamkeit des Nickels hervorbringt, obgleich es selbst bekanntlich bei Zimmertemperatur nicht hydriert.

Um die Natur dieser Verstärkung näher kennenzulernen, wurden von den Katalysatoren DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen gemacht. Diese

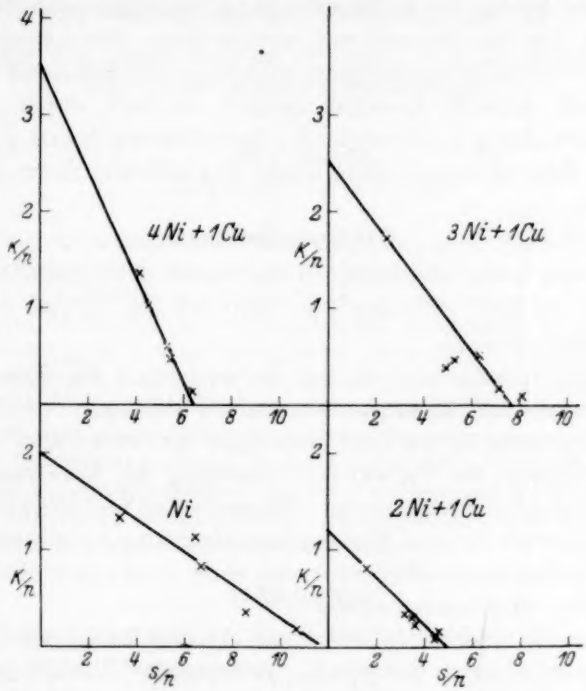


Fig. 2. $\frac{k}{n} - \frac{s}{n}$-Kurven für gefällte *Ni*- und *Ni* | *Cu*-Kontakte; Ermittlung der Aktivität.

Untersuchung wurde in grösserem Rahmen von einem von uns gemeinsam mit Herrn G. WAGNER (Würzburg) und Herrn STAEGER ausgeführt und wird später gesondert veröffentlicht. Es sei vorweggenommen, dass die Gemische neben reinem Nickel eine kontinuierliche Folge der Mischkristalle verschiedener Zusammensetzung bis zu kupferreichen, aber kein freies Kupfer enthalten. Für den Mechanismus der Verstärkung sind dadurch zwei Möglichkeiten gegeben, zwischen denen vorläufig nicht entschieden werden kann und soll. Einmal kann, umgekehrt wie es kürzlich von

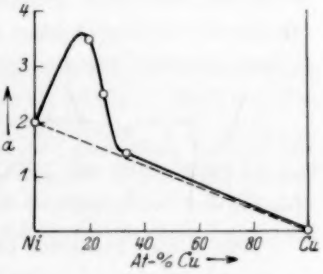


Fig. 3. Hydrierungsaktivität im System *Ni* | *Cu*.

Eckell[1]) für die Reduktionsgeschwindigkeit von Fe_2O_3—Al_2O_3-Gemischen gefunden wurde, der Mischkristall eine verringerte Aktivierungswärme infolge der Gitteraufweitung benötigen, andererseits aber kann auch der Mischkristall mit seinem etwas abweichenden Gitterabstand an den Phasengrenzlinien, wo er einen Nickelkristall oder einen Mischkristall anderer Zusammensetzung berührt, durch „Synergie" dessen Feldwirkung in diesen Linien charakteristisch und günstig verändern[2]). Eine nähere Prüfung dieser Möglichkeiten wird in Aussicht genommen.

Zusammenfassung.

Die Hydrierung von Zimtsäureäthylester in alkoholischer Lösung an Nickel verläuft zwischen 700 und 200 mm Druck unabhängig vom Wasserstoffdruck.

Die Hydrierung ist von der Konzentration des Esters gemäss der Langmuirschen Adsorptionsisotherme abhängig.

Im Gegensatz zu früheren Messungen spricht an dem hier untersuchten Präparat der Verlauf der Vergiftung des Katalysators durch eingeschlepptes oder zugesetztes Gift sowie das Verhalten des Temperaturkoeffizienten für eine Wirksamkeitsabstufung der aktiven Bezirke.

Der Temperaturkoeffizient ist der einer chemischen Reaktion von etwa 11 kcal Aktivierungswärme.

Zusatz von Kupfer in Form von Kupfer-Nickel-Mischkristallen bis zu 33 Atomproz. bringt eine bedeutende Verstärkung hervor.

Herrn Geheimrat Wieland als Direktor des Laboratoriums, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Münchener Universitätsgesellschaft möchten wir für die für diese Untersuchung verfügbar gemachten Mittel herzlichst danken. Besonderen Dank schulden wir der Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts, die einem von uns die Durchführung der Arbeit durch Gewährung eines Stipendiums möglich gemacht hat.

---

[1]) J. Eckell, Z. Elektrochem. **39**, 807. 1933. [2]) Der letztere Standpunkt, der mit der Auffassung von den Phasengrenzen als aktiven Linien konform geht, scheint auch von F. Fischer und K. Meyer (Brennstoffchemie **14**, 64. 1933) hinsichtlich der Benzinsynthese mit Nickelkupferkontakten etwa geteilt zu werden.

München, Chemisches Laboratorium d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften, im Oktober 1933.

Untersuchungen über die *K*-Röntgenabsorptionsspektren von stereoisomeren Verbindungen. II[1]).

XIV. Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und *K*-Röntgenabsorptionsspektren[2]).

Von

Otto Stelling.

(Eingegangen am 4. 11. 33.)

Es hat sich herausgestellt, dass stereoisomere organische Chlorverbindungen verschiedene *K*-Röntgenabsorptionsspektren des Chlors geben was näher untersucht wird. Es werden Untersuchungen von ungesättigten, cis-trans-isomeren, von gesättigten, diastereomeren Substanzen und von ortssisomeren Benzolderivaten beschrieben.

Die Abhängigkeit von der Konfiguration dürfte für die Röntgenabsorptionsspektren deshalb von besonderem Interesse sein, weil wir ja prinzipiell die energetischen Veränderungen der einzelnen Atome im Molekül bestimmen können indem wir die Absorptionsspektren der verschiedenen Atomarten messen, während wir bei den Untersuchungen von z. B. Molekularrefraktion, Verbrennungswärmen, Löslichkeiten u. dgl. nur ein Mittel von den Veränderungen des ganzen Moleküls oder sogar des ganzen Gitters erhalten. Die wichtigsten Resultate der Untersuchung sind in der Zusammenfassung zusammengestellt.

I. Einleitung.

Wie bekannt können verschiedene, auch relativ kleine Veränderungen im Molekülbau merkbare Verschiebungen in den Röntgenabsorptionsspektren der eingehenden Elemente bewirken. So z. B. wirkt die räumliche Anordnung der Molekülbestandteile, wie ich früher zeigen[3]) konnte, auf die Lage der Absorptionskanten ein, und zwar gilt dies sowohl für die anorganischen Komplexverbindungen wie für die organischen stereoisomeren Verbindungen. In der vorliegenden Arbeit werden die letztgenannten Verbindungen näher untersucht.

Bei der Planung einer solchen Arbeit treten gewisse Schwierigkeiten auf, denn oft ist es nicht möglich, zwischen den für eine gewisse Verbindung möglichen Konfigurationen sicher zu wählen. Man hat für solche Konfigurationsbestimmungen sowohl chemische wie physikalisch-chemische Methoden zur Verfügung, aber sie sind beinahe alle mit gewissen Unsicherheiten verbunden. In einigen Fällen lässt sich z. B. durch eine leichte Ringbildung auf eine besonders nahe Lage von

[1]) I. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (B) **23**, 338. 1933. [2]) XIII. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (B) **24**, 282. 1934. [3]) Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 650. 1927 und Z. physikal. Ch. (B) **7**, 325. 1930.

zwei Gruppen (z. B. im Falle Fumar-Maleinsäure) schliessen, oder man erhält durch genetische Studien gewisse Anhaltspunkte für die Konfiguration. Besonders im letzten Falle werden jedoch leicht Fehlschlüsse gezogen, denn es treten ja bei chemischen Reaktionen ausserordentlich oft Umlagerungen irgendwelcher Art ein. Von den verschiedenen physikalisch-chemischen Methoden sind die meisten empirisch und dadurch entstanden, dass Verbindungen, denen aus anderen Gründen eine bestimmte Konfiguration zugeschrieben wird, studiert worden sind, und die hierbei gefundenen Regelmässigkeiten auf andere Verbindungsreihen ohne weiteres übertragen und für Konfigurationsbestimmungen verwendet worden sind. Auch hier muss man indessen kritisch sein. In erster Linie kommt es darauf an, zu entscheiden, ob die in Frage stehende Eigenschaft nur von den innermolekularen Kräften abhängt, oder ob auch die zwischen den Molekülen wirkenden Anziehungen und Abstossungen von Bedeutung sind. Es ist natürlich bei derartigen Untersuchungen eine Schwäche, von der einen Verbindungsreihe zur anderen zu extrapolieren, denn oft gelten gewisse Regelmässigkeiten z. B. innerhalb der Äthylenreihe, aber nicht für andere isomere Verbindungen. Am sichersten werden die Resultate, wenn nur solche physikalische Eigenschaften für die Untersuchungen verwendet werden, deren Zusammenhang mit der Konfiguration theoretisch geklärt ist, auch wenn er nicht immer mathematisch fassbar ist. Eine solche Eigenschaft ist z. B. das Dipolmoment, und in letzter Zeit ist diese Eigenschaft auch aus diesem Gesichtspunkt sehr viel untersucht worden.

Was die Röntgenabsorptionsspektren betrifft, können wir zwar nicht behaupten, dass deren Zusammenhang mit dem Molekülbau theoretisch geklärt ist, aber wir haben doch gewisse Anhaltspunkte, so dass wir jedenfalls oft die einwirkenden Faktoren ausscheiden können. Die Wellenlängen der Röntgenabsorptionsspektren werden ja durch die Energieniveaus des absorbierenden Atoms in den Molekülen bestimmt, und Veränderungen in den Spektren geben somit direkt die energetischen Veränderungen im Molekül wieder. Es ist deshalb von grösstem Interesse, genau die Abhängigkeit dieser Spektren von verschiedenen Faktoren zu studieren, um dadurch die Veränderungen, die in den Energieniveaus durch die Bindungskräfte bewirkt werden, bestimmen zu können. Wie wir zeigen wollen, lassen sich jedoch schon bevor der Zusammenhang vollkommen geklärt ist gewisse Schlussfolgerungen betreffs der Konfiguration einiger Verbindungen ziehen.

Da die Chlorverbindungen bis jetzt röntgenspektroskopisch am besten untersucht sind, haben wir unter den organischen Verbindungen eben die Chlorverbindungen ausgewählt, und zwar bis auf weiteres nur die festen Verbindungen. Das Chlorabsorptionsspektrum einer solchen Verbindung besteht, wie bekannt, aus zwei gut getrennten Kanten von etwa demselben Typus wie die Kanten von anderen Chlorverbindungen mit Atombindung. Für zwei stereoisomere Verbindungen erhält man immer dieselbe langwellige Kante, während die kurzwellige dagegen oft etwas verschieden ist. Für die anorganischen Komplexverbindungen haben wir kürzlich[1]) die Abhängigkeit vom räumlichen Bau studiert, jedoch fanden wir dabei eine Verschiebung der langwelligen Kante, während die kurzwellige konstant ist. Ob dies daher kommt, dass die kurzwellige „organische" Kante ihrer Entstehungsweise nach der langwelligen „Komplexkante" entspricht, lässt sich noch nicht sagen.

Bei der Diskussion der erhaltenen Spektren wollen wir davon ausgehen, dass die Verschiebungen zwischen stereoisomeren Formen von Abstandsveränderungen innerhalb des Moleküls herrühren, oder mit anderen Worten, wir wollen vorläufig von der eventuellen Einwirkung einer auf den zwischen den Molekülen wirkenden Kräften beruhenden Veränderung absehen. Untersuchungen sind aber in Angriff genommen, auch diese Hypothese näher zu prüfen, indem die Absorptionsspektren von verschiedenen Substanzen sowohl im festen Zustand wie in Lösungen untersucht werden sollen, und zwar mit einem neuen, sehr lichtstarken Spektrographen mit gekrümmtem Kristall nach Johann[2]).

II. Gesättigte Verbindungen ohne Isomerie.

Es war zuerst von Interesse, zu untersuchen, wie eine Anhäufung von Chloratomen an demselben C-Atom auf die Lage der Cl-Kanten einwirkt. Deshalb wurden die in der Tabelle 1 wiedergegebenen Spektren aufgenommen.

Wir sehen zuerst, dass die Kanten der Monochloressigsäure, ihres Na-Salzes und Amids, mit der gemeinsamen Gruppe $ClCH_2 \cdot CO$ konstant sind. Wird dagegen in dieser Gruppe noch ein H gegen Cl vertauscht, so wird die harte Kante sofort etwas härter. Wie wir unten sehen werden, ist es eine allgemeine Tatsache, dass durch die Annäherung einer zweiten Cl oder einer anderen negativen Gruppe

[1]) Vgl. I. Mitteilung dieser Reihe, Z. physikal. Ch. (B) **23**, 338. 1933. [2]) Johann, Z. Physik **69**, 185. 1931.

Tabelle 1.

Substanz	λ_1 in X.E.	λ_2 in X.E.
$Cl \cdot CH_2 \cdot COOH$	4387·5	4380·7
$Cl \cdot CH_2 \cdot COONa$	4387·3	4380·8
$Cl \cdot CH_2 \cdot CONH_2$	4387·5	4380·3
$Cl_2 \cdot CH \cdot COOK$	4387·7	4379·3
$Cl_3 \cdot C \cdot COOH \cdot$ Guanidin	4388·4	4379·3
$Cl_3 \cdot C \cdot CH(OH)_2$	4388·2	4378·3

die harte Kante gegen kürzere Wellen hin verschoben wird. Für die Trichloressigsäure finden wir dagegen dieselbe harte Kante wie für die Dichloressigsäure. Ähnliche Erscheinungen sind aber auf anderen Gebieten schon früher gefunden. Das Chloral zeigt indessen ein leichtes Härterwerden der in Frage stehenden Kante, was vielleicht doch mit der anderen Konstitution ($-CH(OH)_2$ anstatt $-C(O)-$) in Zusammenhang steht.

III. Cis-trans-isomere, monochlorsubstituierte Äthylenderivate.

Die untersuchten Verbindungen, die sämtlich Säuren sind, teilen wir je nach der Stellung von *Cl* zu der Carboxylgruppe in α- und β-Verbindungen ein, wobei die α-β-Dicarbonsäuren zu beiden Gruppen gezählt werden. Die Resultate der Untersuchungen befinden sich in den Tabellen 2 und 3.

Tabelle 2.

Substanz	Schmelzpunkt	Formel	λ_1 in X.E.	λ_2 in X.E.
α-Chlorcrotonsäure	99	$\begin{matrix} HOOC \cdot C \cdot Cl \\ \parallel \\ H \cdot C \cdot CH_3 \end{matrix}$	4386·4	4379·8
α-Chlor-iso-crotonsäure . .	66	$\begin{matrix} HOOC \cdot C \cdot Cl \\ \parallel \\ H_3C \cdot C \cdot H \end{matrix}$	4386·4	4379·4
α-Chlorzimtsäure	111	$\begin{matrix} HOOC \cdot C \cdot Cl \\ \parallel \\ C_6H_5 \cdot C \cdot H \end{matrix}$	4386·6	4379·1
α-Chlorzimtsäure	139	$\begin{matrix} HOOC \cdot C \cdot Cl \\ \parallel \\ H \cdot C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$	4386·6	4379·3
Chlormaleinsäure	115	$\begin{matrix} HOOC \cdot C \cdot Cl \\ \parallel \\ HOOC \cdot C \cdot H \end{matrix}$	4387·2	4378·9
Chlorfumarsäure	192	$\begin{matrix} HOOC \cdot C \cdot Cl \\ \parallel \\ H \cdot C \cdot COOH \end{matrix}$	4386·8	4377·5

Tabelle 3.

Substanz	Schmelzpunkt	Formel	λ_1 in X.E.	λ_2 in X.E.
β-Chlorcrotonsäure	94	$\begin{matrix} HOOC\cdot C\cdot H \\ \| \\ Cl\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$	4386·4	4378·7
β-Chlor-iso-crotonsäure . .	61	$\begin{matrix} H\cdot C\cdot COOH \\ \| \\ Cl\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$	4386·4	4379·7
β-Chlorzimtsäure	135·5	$\begin{matrix} H\cdot C\cdot COOH \\ \| \\ Cl\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$	4386·3	4377·9
β-Chlorzimtsäure	145·5	$\begin{matrix} HOOC\cdot C\cdot H \\ \| \\ Cl\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$	4386·3	4378·9
Chlormaleinsäure	115	$\begin{matrix} HOOC\cdot C\cdot H \\ \| \\ HOOC\cdot C\cdot Cl \end{matrix}$	4387·2	4378·9
Chlorfumarsäure	192	$\begin{matrix} HOOC\cdot C\cdot H \\ \| \\ Cl\cdot C\cdot COOH \end{matrix}$	4386·8	4377·5

Zuerst sei erwähnt, dass die langwellige Kante in allen Verbindungen (möglicherweise mit Ausnahme von Chlormaleinsäure) dieselbe Wellenlänge hat. Unter den α-Säuren zeigen auch die Monocarbonsäuren beinahe identische harte Kanten, nur gibt die α-Chlorcrotonsäure einen etwas grösseren Wellenlängenwert als die anderen. Die Kante dieser drei Säuren stimmt mit der Kante von Chlormaleinsäure überein. Sie besitzen die Konfiguration $\begin{matrix} HOO\cdot C\cdot Cl \\ \| \\ R_1\cdot C\cdot R_2 \end{matrix}$, und es ist somit ohne Einfluss auf die Kanten, ob $R_1 = CH_3$, C_6H_5 oder $COOH$, während die Natur der cis-stehenden Gruppe von ausschlaggebender Bedeutung ist. Dabei üben H und C_6H_5 dieselbe Einwirkung aus, CH_3 verschiebt die λ_2-Kante etwas gegen längere, $COOH$ aber bedeutend mehr gegen kürzere Wellen hin.

Für die Verbindungen mit Cl in β-Stellung zum Carboxyl finden wir für die Chlorcrotonsäuren genau wie für die Malein- und Fumarsäure, dass $COOH$ in cis-Stellung zum Cl die Kante härter macht als in trans. Die Verschiebung ist etwa gleich gross in beiden Fällen. Wenn wir die Einwirkung als eine Deformation des Cl-Atoms betrachten, scheint somit die Deformierbarkeit in $Cl-C-COOH$ dieselbe zu sein wie in $Cl-C-CH_3$. Dagegen sind die Kanten beider Chlorcrotonsäuren etwas weicher, was mit dem obigen Befund, dass

CH_3 in der Nähe von Cl die Kante etwas weicher macht, in voller Übereinstimmung steht.

Die β-Chlorzimtsäuren dagegen zeigen eine Abweichung, indem die Säure mit $Cl—COOH$ in cis-Stellung die weicheste Kante gibt. Diese bis jetzt einzige Ausnahme lässt sich natürlich beseitigen, wenn wir die Konfigurationen der beiden Säuren vertauschen. Für die Chlormalein- und Chlorfumarsäuren scheint die Konfiguration einwandfrei festgelegt zu sein, aber bereits bei den Crotonsäurederivaten ist die Sache etwas zweifelhaft. Jedoch dürfte die verwendete Formel ziemlich sicher sein, obwohl LANGSETH[1]) die beiden Formen vertauscht. Er stützt sich dabei, einen Gedanken von A. WERNER[2]) weiter entwickelnd, auf einen Vergleich der Schmelzpunkte der beiden Verbindungen und derjenigen von 5-Chlor-*o*-toluylsäure bzw. 3-Chlor-*p*-toluylsäure. Wie v. AUWERS und HARRES[3]) jedoch später gezeigt haben, kommt man in dieser Weise zwar in den meisten Fällen zu den richtigen Formeln, aber man kann nicht sicher sein. Die von MICHAEL[4]), PFEIFFER[5]) und v. AUWERS[6]) für die oben angegebenen Formeln angeführten Beweise scheinen jedoch so überzeugend zu sein, dass wir sie als richtig voraussetzen wollen. Sie stimmen auch damit überein, was man aus den hier beschriebenen Versuchen erwarten sollte. Die Konfigurationsbestimmung der beiden Chlorzimtsäuren ist indessen noch unsicherer. MICHAEL und PENDLETON[7]) bezeichnen die hochschmelzende Verbindung als allo-Form (cis), während JAMES[8]) für die niedrigschmelzende Säure diese Konfiguration annimmt, und zwar weil er gezeigt hat, dass diese sich durch Sonnenlicht in die isomere Form umwandelt. STOERMER und HEYMAN[9]) kommen durch Löslichkeitsvergleichungen zu demselben Ergebnis. Auch zeigen STOERMER und H. KIRCHNER[10]), dass die Ester der niedrigschmelzenden Säure niedrigere Siedepunkte haben als die isomeren Ester und somit nach der sogenannten STOERMERschen Regel die cis-Konfiguration haben. H. REICH[11]) stimmt dagegen ohne eigentliche Motivierung der älteren

---

[1]) LANGSETH, Z. physikal. Ch. **118**, 49. 1925. [2]) A. WERNER, Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904. [3]) v. AUWERS und HARRES, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 1. 1929. [4]) MICHAEL, J. prakt. Ch. (2) **52**, 289, 349. 1895. [5]) PFEIFFER, Z. physikal. Ch. **48**, 55. 1904. [6]) v. AUWERS und WISSEBACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 715. 1923. [7]) MICHAEL und PENDLETON, J. prakt. Ch. (2) **40**, 63. 1889. [8]) JAMES, J. chem. Soc. London. **99**, 1620. 1911. [9]) STOERMER und HEYMAN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 1249. 1913. [10]) STOERMER und H. KIRCHNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1289. 1920. [11]) H. REICH, C. r. **2**, 21. 1918.

Auffassung zu. Obwohl somit mehrere Eigenschaften auf die in der Tabelle angegebene Konfiguration hinweisen, dürfen wir diese jedoch nicht als bewiesen ansehen[1]). Die Röntgenuntersuchungen lassen sich nicht ohne weiteres mit diesen Formeln in Einklang bringen. Wenn wir jedoch die von MICHAEL vorgeschlagenen Konfigurationsformeln als richtig annehmen, dann können wir sämtliche Resultate unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt erörtern, und zwar kurz in folgender Weise:

Die kurzwellige Kante eines *Cl*-Atoms in einer organischen Verbindung wird hauptsächlich von der in cis-Stellung zum *Cl* stehenden Gruppe beeinflusst[2]). *H*— und C_6H_5— in dieser Stellung wirken ebenso stark ein, während CH_3— die Kante etwas weicher, —*COOH* sie dagegen härter macht. Die Einwirkung von *COOH* scheint etwa gleich zu sein, ob an dem *C*, wo *Cl* gebunden ist, CH_3, C_6H_5 oder *COOH* sich befindet.

Theoretisch ist es schwer, die Kantenverschiebung zu erklären, denn die genaue Entstehungsweise dieser Kanten ist ja noch nicht geklärt, und die Verhältnisse in diesen Molekülen sind sehr kompliziert. Jedoch dürfte es sich wohl um eine Dipolwirkung handeln, und es ist deshalb verständlich, dass die positive CH_3-Gruppe anders wirkt als die negative *COOH*. Diese letztere wirkt etwa ebenso stark ein, wie ein zweites *Cl* an demselben *C*-Atom.

IV. Cis-trans-isomere 1:2 dichlorsubstituierte Äthylenderivate.

In der Tabelle 4 sind die Resultate der Untersuchung von einer Reihe ungesättigter Verbindungen vom Typus

$$R_1 \cdot C \cdot (Cl) = C \cdot (Cl) \cdot R_2$$

zusammengestellt. Es sei zunächst erwähnt, dass die der Dichlormaleinsäure entsprechende Dichlorfumarsäure nicht bekannt ist und sich nach den Angaben in der Literatur wegen ihrer grossen Zersetzbarkeit auch nicht darstellen lässt[3]). In der dritten Kolonne der Tabelle sind die gewöhnlich angenommenen Konfigurationsformeln angegeben. Für die beiden Dichlorstilbene sind Konfigurationsbestimmungen noch nicht gemacht.

[1]) Jedenfalls lassen sich die Beweisgründe von JAMES (loc. cit.) nicht aufrecht halten. [2]) Natürlich üben die an demselben *C*-Atom wie *Cl* gebundene Atome auch Einwirkungen aus. Das oben stehende gilt somit nur für isomere Verbindungen. [3]) Vgl. LOSSEN und BERGAU, Lieb. Ann. **348**, 341. 1907.

Tabelle 4.

Substanz	Schmelzpunkt	$Cl - Cl$	λ_1 in X.E.	λ_2 in X.E.
Mucochlorsäure	—	cis	4386·2	4397·1
Dichlormaleinsäure	—	cis	4386·4	4378·6
α-β-Dichlorcrotonsäure	92	trans	4386·6	4379·7
α-β-Dichlor-iso-crotonsäure . . .	77	cis	4386·4	4378·4
α-β-Dichlorzimtsäure	101	trans	4386·3	4379·4
α-β-Dichlorzimtsäure	123	cis	4386·3	4378·2
α-β-Dichlorstilben (α)	143	?	4386·6	4378·8
(β)	63	?	4386·3	4377·7

Für alle Verbindungen in dieser Tabelle ist die langwellige Kante konstant, während innerhalb der Isomerenpaare eine Verschiebung in der Lage der kurzwelligen Kanten nachgewiesen ist. Die Wellenlänge der weichen Kanten stimmt etwa mit derjenigen der Substanzen in den Tabellen 2 und 3.

Zu diskutieren ist nun erstens die Ungleichheit der beiden Chloratome. Es ist z. B. in

$$\begin{array}{l} HOOC \cdot C \cdot Cl^a \\ \quad\quad \| \\ Cl^b \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$$

für Cl^a eine Kante zu erwarten, die etwa gleich der Kante von α-Chlorcrotonsäure ($\lambda_2 = 4379{\cdot}8$) ist, denn nach den obigen Resultaten wirken ja trans-stehende Gruppen nicht auf die Kante ein, während für Cl^b in ähnlicher Weise die Kante $\lambda_2 = 4378{\cdot}7$ wie für β-Chlorcrotonsäure anzunehmen ist. Tatsächlich finden wir den Wert 4379·1 X.E. Dass wir nur eine kurzwellige Kante finden und nicht zwei, hängt wahrscheinlich mit der beschränkten Auflösungsvermögung des Spektrographen (1 mm = 17 X.E.) zusammen. In den beiden symmetrischen Dichlorstilbenen sind dagegen beide Cl identisch, weshalb nur eine kurzwellige Kante zu erwarten ist.

Dasselbe ist für z. B.

$$\begin{array}{l} HOOC \cdot C \cdot Cl \\ \quad\quad \| \\ CH_3 \cdot C \cdot Cl \end{array}$$

der Fall, denn für beide Cl-Atome ist ja die „cis-Gruppe" identisch[1]).

[1]) Die zu erwartende Differenz dürfte etwa gleich der zwischen

$$\begin{array}{l} HOOC \cdot C \cdot Cl \\ \quad\quad \| \\ H_3C \cdot C \cdot H \end{array} \qquad \text{und} \qquad \begin{array}{l} HOOC \cdot C \cdot H \\ \quad\quad \| \\ H_3C \cdot C \cdot Cl \end{array}$$

sein, d. h. 0·1 X.E. sein. Für Dichlorzimtsäure finden wir dasselbe.

Aus der Tabelle geht hervor, dass von zwei isomeren Verbindungen diejenige mit Cl in cis-Stellung die härteste kurzwellige Kante gibt. Alle drei untersuchten Verbindungen geben dieselbe Wellenlänge, und zwar einen etwas grösseren Wert als Chlorfumarsäure. Eine Eigentümlichkeit zeigt Dichlormaleinsäure, deren harte Kante kaum von der der mono-Chlormaleinsäure verschieden ist.

Im allgemeinen scheint jedoch zu gelten, dass wenn die folgenden Gruppen in cis-Stellung zum Cl stehen, die kurzwellige Kante in der Reihe

$$CH_3 \rightarrow H,\ C_6H_5 \rightarrow Cl \rightarrow COOH$$

härter wird.

Für die Dichlorstilbene ist somit für die cis-Verbindung die härteste λ_2-Kante zu erwarten. Es dürfte also die bei 63° schmelzende sogenannte β-Form die cis-Verbindung zu sein. Nach der Theorie von WISLICENUS, wonach eine Addition zu einer Acetylenbindung immer zu einer cis-Konfiguration Anlass gibt, sollte zwar die α-Form cis-Konfiguration haben, aber wir wissen heute, dass solche Anlagerungsprozesse nicht für Konfigurationsbestimmungen verwendet werden können. Oft, ja vielleicht sogar im allgemeinen, entsteht nämlich in dieser Weise ebenso leicht die trans-Form. Die von uns gefundene Konfiguration stimmt mit der allgemeinen Erfahrung überein, dass die cis-Verbindungen den niedrigsten Schmelzpunkt und die grösste Löslichkeit haben. Wichtig und ausschlaggebend wäre hier eine Bestimmung des Dipolmoments der beiden Formen, die jedoch noch aussteht.

V. Ortsisomere Benzolderivate.

Wenn der beschriebene Effekt wirklich von einer Veränderung der innermolekularen Abstände herkommt, ist zu erwarten, dass wenigstens gewisse ortsisomere Benzolderivate dieselben Verhältnisse zeigen. Dass das tatsächlich der Fall ist, geht aus der Tabelle 5 hervor. Wie man sieht, ist für alle drei Chlorbenzoesäuren die weiche Kante konstant, während die harte in der Reihe ortho—meta—para weicher wird. Auch die beiden Chlornitrobenzolen zeigen ähnliche Verhältnisse.

Auf die Bitte von Herrn SCHMID in Stuttgart habe ich von den Chlor-benzoesäuren auch die K- und Ag-Salze untersucht. Es hat sich ergeben, dass wenigstens die K-Salze mit den Säuren identische Wellenlängenwerte geben. Die Silbersalze machen bei den Aufnahmen der Spektren Schwierigkeiten, und es ist mir nicht gelungen, von diesen so gute Spektren zu bekommen, dass die harte Kante genau messbar

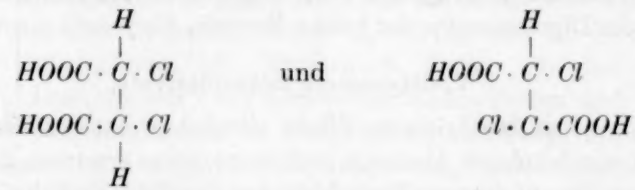
Tabelle 5.

Substanz	λ_1 in X.E.	λ_2 in X.E.
o-Chlorbenzoesäure	4386·6	4377·9
K-Salz	4386·3	4378·1
m-Chlorbenzoesäure	4386·4	4378·6
K-Salz	4386·3	4378·6
p-Chlorbenzoesäure	4386·3	4379·4
K-Salz	4386·2	4379·1
Ag-Salz	4386·3	4379·4
o-Chlornitrobenzol	4385·8	4377·5
p-Chlornitrobenzol	4386·0	4378·6

ist. Die weiche Kante stimmt sehr gut, aber die andere hat möglicherweise eine komplizierte Struktur. Das *Ag*-Salz der para-Säure stimmt jedoch mit der freien Säure überein. Es wäre von grossem Interesse, hier eine durchgehende Untersuchung der Einwirkung verschiedener Gruppen durchzuführen, was auch geplant ist.

VI. Gesättigte diastereomere Chlorverbindungen.

Stereoisomerie, bei denen die intramolekularen Abstände verändert werden, kommen für gesättigte Verbindungen in den sogenannten diastereomeren Formen vor. Typisch sind z. B. die beiden Chlorbernsteinsäuren mit folgenden Konfigurationsformeln:



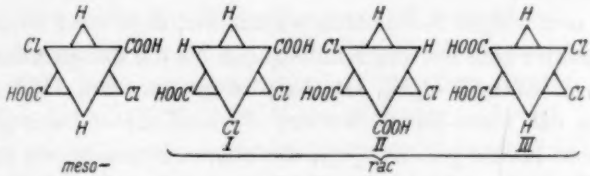
In der Tabelle 6 sind einige Messungen mit solchen Verbindungen zusammengestellt, die hier diskutiert werden sollen.

Die beiden aktiven Dichlorbernsteinsäuren, die ja Spiegelbilder sind, geben natürlich identische Spektren, womit auch dasjenige von der rac-Form übereinstimmt. Die meso-Säure dagegen gibt einen merkbar kleineren Wert für die Wellenlänge der kurzwelligen Kante. Ohne auf das heute viel diskutierte Problem „der freien Drehbarkeit" näher einzugehen, können wir doch, da es sich hier ausschliesslich um die festen Verbindungen handelt, bestimmte Konfigurationen aufstellen oder wenigstens die möglichen extremen Formen diskutieren. Unter

Tabelle 6.

Substanz	λ_1 in X.E.	λ_2 in X.E.
Dichlorbernsteinsäure, meso-	4387·5	4377·3
„ rac-	4387·3	4378·6
„ *d*-	4387·2	4378·6
„ *l*-	4387·2	4378·4
Stilbendichlorid (α) meso-	4387·7	4379·4
„ (β) rac-	4387·5	4377·9
α-β-Dichlorbuttersäure 61°	4387·3	4380·2
„ 78°	4387·0	4381·0
α-β-Dichlor-β-phenylpropionsäure 172° .	4387·9	4378·4
Chloräpfelsäure I	4387·0	4379·3
„ II	4387·2	4378·1
1 : 4 Bis(α-Chlorbenzyl)-benzol	4387·3	4380·2
„ iso-	4387·3	4380·2

der gewöhnlichen Annahme, dass gleiche Gruppen sich gegenseitig abstossen, finden wir folgende mögliche Modelle.



Da uns hier nur die intramolekularen Abstände interessieren, sind die meso-Form und die rac-II-Form von unserem Gesichtspunkt aus identisch, in rac I ist sowohl der Abstand $Cl—COOH$ wie der $Cl—Cl$ der kleinstmögliche, während in III nur $Cl—Cl$ nahe aneinander liegen und $Cl—COOH$ soweit wie möglich entfernt sind[1]). Nun wissen wir, dass ein kleiner Abstand zwischen $Cl—Cl$ oder zwischen $Cl—COOH$ die kurzwellige Kante härter macht, weshalb I eine wenigstens ebenso kurzwellige Kante geben muss wie die meso-Form. Tatsächlich gibt jedoch die meso-Form die härteste Kante. Man dürfte deshalb für die rac-Säure die Formel III annehmen müssen. Dies stimmt auch damit, dass $Cl—Cl$, wie es scheint, weniger aufeinander einwirken als $Cl—COOH$ (im Sinne einer Verschiebung gegen kürzere Wellen). Für die meso-Säure finden wir eine kurzwellige Kante mit derselben Wellen-

[1]) Wir betrachten immer den Abstand zwischen einem Cl-Atom und den an dem anderen C-Atom gebundenen Gruppen.

länge wie für Chlorfumarsäure und für die rac-Säure eine mit der von Dichlormaleinsäure übereinstimmenden Kante. Dies könnte man auch aus den aufgestellten Formeln erwarten. Auf den ersten Blick dürfte die Formel III etwas verblüffend erscheinen, denn man ist ja im allgemeinen geneigt, die abstossende Wirkung zwischen den *COOH* als bestimmend anzunehmen. In III wirken *COOH* und *Cl* ebenso stark abstossend aufeinander. Von den drei möglichen Racemformen dürfte diese Form auch das kleinste Dipolmoment haben, was ja eine starke Stütze ist.

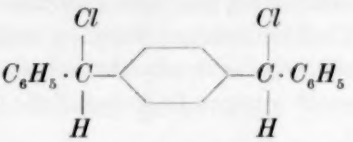
Wir sehen somit, dass es wenigstens in gewissen Fällen möglich ist, schon jetzt durch Untersuchungen von den Röntgenabsorptionsspektren gewisse Anhaltspunkte für die Konstellation von diastereomeren Formen zu bekommen. Um dies näher zu prüfen, wurden die Spektren von den beiden isomeren Stilbendichloriden untersucht. Diese Untersuchung wurde ausgeführt, schon bevor man rein chemisch gezeigt hatte, welche von den beiden in optische Antipoden zerlegt werden könnten.

Nach den obigen Resultaten wissen wir, dass zwei *Cl* in cis-Stellung zueinander eine härtere Kante geben als die entsprechende Kombination von *Cl* und C_6H_5. Deshalb muss von den beiden Stilbendichloriden die meso-Form, wo der Abstand *Cl—Cl* der grösste ist, die weicheste Kante geben[1]) (vgl. die obigen Formeln, wo nur *COOH* gegen C_6H_5 vertauscht wird). Es ist somit gezeigt, dass α-Stilbendichlorid meso-Konfiguration haben muss. Dies stimmt vollkommen damit, was WEISSBERGER[2]) rein chemisch gezeigt hat, dass nämlich die β-Form sich in zwei optisch aktive Formen spalten lässt. Was zum Schluss die Raumformel für die rac-Form betrifft, so können wir direkt die obige II ausschliessen, jedoch aus den Röntgenspektren nicht zwischen I und III die Wahl treffen.

Für die α-β-Dichlorbuttersäure findet man auch verschiedene λ_2-Werte für die beiden Isomeren. Hier ist aber noch schwieriger, schon jetzt Schlussfolgerungen betreffs der Konfiguration zu ziehen, und wir sehen deshalb von einer näheren Diskussion der Resultate ab. Nur sei erwähnt, dass es scheint, als ob die 78°-Säure „meso"-Konfiguration hätte.

[1]) Es ist bemerkenswert, dass die kurzwellige Kante der α-Form mit der entsprechenden von α-Chlorzimtsäure stimmt, und die von der β-Form mit der Kante von α-β-Dichlorzimtsäure (cis-). [2]) A. WEISSBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1095. 1931.

Von den beiden stereoisomeren 1:4 Bis (α-chlor-benzyl)-benzoen, d. h.



die mir Herr Dr. WEISSBERGER[1]) in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, erhalten wir übereinstimmende Kanten. Dies ist eigentlich nicht erstaunlich, denn der zwischen den beiden *Cl*-Atomen liegende Benzolkern schirmt die gegenseitige Einwirkung der *Cl*-Atome ab.

Schliesslich kommen wir zu den sehr umstrittenen Chlor-äpfelsäuren. Hier ist die erste Schwierigkeit, dass wir nicht wissen, in welcher Weise eine *OH*-Gruppe die Kante beeinflusst und somit nicht bestimmen können, ob die Wellenlänge der kurzwelligen Kante hauptsächlich von dem Abstand *Cl—COOH* oder von *Cl—OH* bestimmt wird[2]). Die möglichen extremen Formen gehen ja aus der Figur hervor, wenn wir darin das eine *Cl* gegen *OH* vertauschen.

1. Nehmen wir zuerst an, dass *COOH* die Kante stärker beeinflusst als *OH*. Dann muss meso und II dieselben Kanten haben, weil ja hier der Abstand *Cl—COOH* derselbe ist, während I möglicherweise eine etwas härtere und nicht eine weichere und III eine etwas weichere kurzwellige Kante geben muss. Unter dieser Annahme ist somit eine Konfigurationsbestimmung davon abhängig, ob die Racemform den Bau I oder III hat. Wenn wir in Analogie mit den Verhältnissen bei der rac-Dichlorbernsteinsäure III als richtig annehmen, dann wird

Chloräpfelsäure I rac-Form,
Chloräpfelsäure II meso-Form.

2. Nehmen wir andererseits an, dass *OH* die Lage der Kante am meisten bestimmt, so wird in derselben Weise II ausgeschlossen. Sowohl für I wie III müssen wir in diesem Falle eine härtere Kante erwarten als für die meso-Form, so dass wir somit folgern können, dass

Chloräpfelsäure I meso-Form,
Chloräpfelsäure II rac-Form

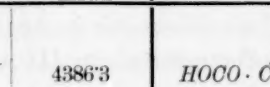
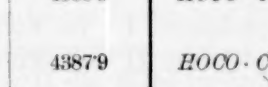
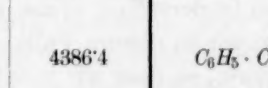
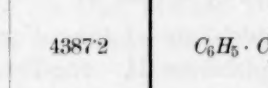
[1]) Vgl. WEISSBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 24. 1931. [2]) Man könnte vielleicht berechtigt sein, der Einwirkung von *OH* dieselbe Grösse wie von *Cl* zuzuschreiben, da die Dipolmomente ja etwa gleichgross sind ($-1{\cdot}7$ bzw. $-1{\cdot}5 \cdot 10^{-11}$). Vgl. P. DEBYE, Polare Molekeln.

ist. Erst nachdem Chlor-oxy-Verbindungen mit bekannter Konfiguration untersucht worden sind, lässt sich zwischen den beiden Möglichkeiten entscheiden. Deshalb seien auch bis auf weiteres die von anderer Seite gemachten Versuche, durch physikalisch-chemische Betrachtungen Konfigurationsbestimmungen in diesem Falle durchzuführen, nicht näher erörtert[1]).

VII. Einige Betrachtungen über die Abhängigkeit der langwelligen Kante von der Konstitution.

Obwohl das vorliegende Material nur zum Studium der Stereoisomerie ausgewählt worden ist, lassen sich doch schon jetzt einige Schlussfolgerungen betreffs der Abhängigkeit der langwelligen Kante von der Konstitution ziehen. Es ist früher hervorgehoben, dass die Wellenlänge dieser Kante, die wir wegen ihrer grösseren Intensität als die Hauptkante betrachten, nur von den direkt am absorbierenden Atom gebundenen Atomen oder Atomgruppen abhängig ist. Somit könnte man meinen, dass für alle organischen Chlorverbindungen diese Kante konstant sein müsste. Das ist indessen nicht der Fall. Wir finden aus dem oben mitgeteilten Material, dass sämtliche Verbindungen mit *Cl* an einem gesättigten Kohlenstoffatom in einer aliphatischen Verbindung dieselbe Kante geben, und zwar mit der Wellenlänge

Tabelle 7.

Substanz	λ_1 in X.E.	Substanz	λ_1 in X.E.
	4386·3		4386·4
	4387·9		4387·3
	4386·4		4386·4
	4387·2		4387·6

[1]) Erwähnt sei nur, dass R. Kuhn (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 482. 1928) I als meso-, II als rac-Form bezeichnet. Vgl. dagegen B. Holmberg, Svensk. Kem. Tidskrift **41**, 60. 1929.

4387 bis 4388 X.E. Ist dagegen das *Cl* an ein Äthylen-kohlenstoffatom gebunden, so verschiebt sich die Kante bis zum Wert 4386 X.E. *Cl* an einen Benzolkern gebunden, gibt dieselbe Wellenlänge (vgl. die gewöhnliche Benzolformel mit alternierenden Doppelbindungen).

Ausserordentlich deutlich gehen diese Tatsachen aus Tabelle 7 hervor.

Zum Schluss seien in Tabelle 8 einige Messungen an mono-Chlorbernsteinsäuren zusammengestellt, um zu zeigen, dass das zweite *Cl* in der Dichlorbernsteinsäure sehr wenig auf die Hauptkante einwirkt.

Tabelle 8.

Substanz	λ_1 in X.E.	λ_2 in X.E.
(—) mono-Chlorbernsteinsäure	4388·2	4379·1
(—) mono-Chlorsuccinamidsäure . . .	4388·0	4379·1
(*d*, *l*) mono-Chlorsuccinamidsäure . . .	4388·2	4379·1

Obwohl das vorliegende Material noch sehr knapp ist, kann man doch schliessen, dass es sich lohnen würde, systematisch verschiedene Typen von organischen Chlorverbindungen zu untersuchen. Wahrscheinlich kann man dann in mehreren Fällen bei der Konstitutions- und Konfigurationsbestimmung organischer Verbindungen wichtige Resultate erzielen. Der Vorteil der Röntgenspektren im Verhältnis zu den meisten anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften ist ja, dass wir eine bestimmte Atomart für sich untersuchen und die energetischen Veränderungen bei ihr feststellen können, während wir z. B. in den Bestimmungen der Molekularrefraktion, der Verbennungswärme, Löslichkeiten und dergleichen ein Mittel von dem ganzen Molekül oder sogar von dem ganzen Gitter erhalten. Diese Arbeit wird deshalb in verschiedenen Richtungen fortgesetzt und vor allem auch auf die sehr interessanten Verhältnisse in Lösungen ausgedehnt.

VIII. Experimenteller Teil.

Betreffs der Methodik bei den Röntgenaufnahmen sei auf frühere Arbeiten verwiesen. Die einzelnen Resultate sind in den Tabellen 9 bis 12 wiedergegeben, wo a den Abstand in Millimetern auf der Platte zwischen der Kante und der $ClK\beta_1$-Linie ($\lambda = 4394{\cdot}1$ X.E.) bedeutet. Nach jeder Tabelle sind in Bemerkungen die wichtigeren Angaben

betreffs Darstellung und Reinheit der Präparate gemacht. Wenn nichts bemerkt ist, wurde ein käufliches Präparat von höchster Reinheit verwendet. Im allgemeinen ist sowohl Schmelzpunkt wie Äquivalentgewicht angegeben, wobei zuerst der gefundene, dann der berechnete Wert angeführt ist.

Viele von den untersuchten Verbindungen sind im Vakuumspektrographen flüchtig. Die absorbierende Schicht wurde dann zwischen zwei Stück Carbonpapier eingespannt.

Tabelle 9.

Substanz	Platte Nr.	a	Mittelwert	λ in X.E.
Monochloressigsäure	268	0·37 0·76		
	290	0·39 0·76	0·38 0·78	4387·5
	291	0·37 0·81		4380·7
Monochloressigsaures Natrium	269	0·41 0·78		
	271	0·38 0·75		4387·3
	292	0·39 0·76	0·39 0·77	4380·8
	293	0·39 0·76		
	399	0·40 0·78		
Monochloracetamid[1]	234	0·37 0·82		
	235	0·38 0·80		
	273	0·37 0·79		
	274	0·37 0·79	0·38 0·80	4387·5
	275	0·38 0·80		4380·3
	276	0·38 0·80		
	277	0·39 0·82		
	278	0·39 0·79		
Dichloressigsaures Kalium[2]	288	0·36 0·84		
	289	0·37 0·88		4387·7
	294	0·36 0·86	0·37 0·86	4379·3
	304	0·36 0·86		
	305	0·37 0·86		
Trichloressigsaures Guanidin[3]	163	0·34 0·85		
	204	0·32 0·86		
	219	0·34 0·86		4388·4
	263	0·32 0·87	0·33 0·86	4379·3
	264	0·31 0·86		
	265	0·32 0·86		
	298	0·33 0·86		
Chloralhydrat	272	0·36 0·92		
	295	0·34 0·92	0·34 0·92	4388·2
	299	0·34 0·93		4378·3

[1]) 119° bis 119·5°. [2]) 23·40% K (ber. 23·41). Nach Wallach (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 1526.1877) dargestellt. [3]) Wurde mir gütigst von Herrn Dr. E. Larsson, Lund, übergeben.

Tabelle 10.

Substanz	Platte Nr.	a	Mittelwert	λ in X.E.
α-Chlorcrotonsäure[1]	180	0·45 0·84	0·44 0·83	4386·4 4379·8
	300	0·44 0·81		
	331	0·44 0·83		
α-Chlor-iso-crotonsäure[2]	554	0·44 0·85	0·44 0·85	4386·4 4379·4
	576	0·44 0·85		
	578	0·44 0·85		
	579	0·44 0·85		
β-Chlorcrotonsäure[3]	543	0·44 0·89	0·44 0·89	4386·4 4378·7
	544	0·45 0·90		
	591	0·44 0·88		
β-Chlor-iso-crotonsäure[4]	541	0·44 0·82	0·44 0·84	4886·4 4379·7
	542	0·44 0·84		
	572	0·44 0·84		
α-β-Dichlorcrotonsäure[5]	573	0·43 0·83	0·44 0·84	4386·4 4379·7
	574	0·44 0·84		
	682	0·44 0·85		
	683	0·43 0·85		
α-β-Dichlor-iso-crotonsäure[6]	678	0·45 0·91	0·45 0·91	4386·3 4378·4
	679	0·45 0·92		
	916	0·46 0·91		
	927	0·45 0·91		
α-Chlorzimtsäure[7] (niedrigschmelzende Form)	324	0·44 0·89	0·43 0·87	4386·6 4379·1
	523	0·40 0·87		
	326	0·43 0·86		
	532[8]	0·43 0·86		

[1]) 99·5° bis 100°. 121·0; 120·5. [2]) 67° bis 67·5°. Nach Wislicenus (Lieb. Ann. **248**, 309. 1888) durch Hydrolyse von α-β-Dichlorbuttersäure. Die beiden isomeren Formen wurden durch die verschiedene Löslichkeit ihrer K-Salze in absolutem Alkohol isoliert. [3]) 93·5° bis 94·0°. 120·3; 120·5. Wurde im Gemisch mit der iso-Säure nach Michael (J. pr. Ch. (2) **46**, 236. 1892) aus Acetessigester und Phosphorpentachlorid dargestellt. Durch Destillation mit Wasserdampf von der iso-Säure befreit und nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin erhält man sie rein. [4]) 61·5° bis 62·0°. 120·1; 120·5. Vgl. [3]). [5]) 92° bis 93°. 155·2; 154·9. Nach Szenic (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2670. 1895) durch Addition von Cl_2 an Tetrolsäure (vgl. Feist, Lieb. Ann. **345**, 103. 1906). Mit Petroläther mehrmals ausgewaschen. Nach Szenic entsteht nur diese hochschmelzende Form. Jedoch erhält man aus der Mutterlauge sehr kleine Mengen einer Substanz mit dem Smp. 73° und Äq.-Gew. 154, die dieselbe Kristallform und dasselbe allgemeine Aussehen wie die iso-Säure hat. [6]) 76·5° bis 77°. 154·3; 154·9. Nach Szenic (loc. cit.) durch Hydrolyse der α-β-β_1-Tri-chlor-buttersäure als in Petroläther sehr leicht löslich. [7]) 111·5° (aus CCl_4 kristallisiert). 182·0; 182·5. Durch alkalische Hydrolyse von Zimtsäuredichlorid erhält man beide Formen (vgl. Sudborough und James, J. chem. Soc. London **89**, 107. 1906 und P. Heymann, Diss., Rostock 1912), die über die Ba-Salze getrennt werden können. [8]) Es wurde kontrolliert, dass der Schmelzpunkt der Substanzen nicht durch die Bestrahlung verändert wurde.

Tabelle 10 (Fortsetzung).

Substanz	Platte Nr.	a	Mittelwert	λ in X.E.
α-Chlorzimtsäure[1]	315	0·43 0·86		
(hochschmelzende Form)	327	0·43 0·86	0·43 0·86	4386·6
	531[2]	0·44 0·86		4379·3
β-Chlorzimtsäure[3]	657	0·45 0·95	0·45 0·94	4386·3
(niedrigschmelzende Form)	659	0·45 0·93		4377·9
β-Chlorzimtsäure[4]	662	0·45 0·88	0·45 0·88	4386·3
(hochschmelzende Form)	663	0·45 0·88		4378·9
α-β-Dichlorzimtsäure[5]	666	0·44 0·86		
(niedrigschmelzende Form)	667	0·44 0·84	0·45 0·85	4386·3
	693	0·46 0·85		4379·4
α-β-Dichlorzimtsäure[6]	664	0·45 0·92		
(hochschmelzende Form)	665	0·45 0·91	0·45 0·92	4386·3
	694	0·46 0·92		4378·2
Monochlormaleinsäure[7]	254	0·41 0·88		
	261	0·40 0·89		
	262	0·40 0·87	0·40 0·88	4387·2
	285	0·39 0·88		4378·9
	286	0·39 0·87		
	395	0·40 0·89		
Monochlorfumarsäure[7]	253	0·42 0·96		
	256	0·41 0·94		4386·8
	388	0·43 0·98	0·42 0·96	4377·5
	389	0·43 0·97		
	390	0·44 0·97		
Dichlormaleinsäure[8]	741	0·44 0·91		
	742	0·44 0·90	0·44 0·96	4386·4
	743	0·44 0·90		4378·6

Es ist somit keine Umlagerung eingetreten. Vergleiche die Einwirkung von ultraviolettem Licht (P. Heymann, loc. cit.).

[1]) 139° bis 140°. 182·1; 182·5. [2]) S. Anm. 8, S. 423. [3]) 135·5° bis 136° (aus Wasser-Alkohol umkristallisiert). 182·0; 182·5. Beide Formen entstehen bei der Addition von *HCl* an Tetrolsäure und werden über die *Ba*-Salze getrennt. Die Addition geht am besten bei erhöhter Temperatur nach James (J. chem. Soc. London **99**, 1622. 1911. [4]) 145·5° bis 146°. 182·4; 182·5. [5]) 101° bis 102° (aus Ligroin). 217·5; 217·0. Wenn α-α-β-Tri-chlor-β-phenyl-propionsäure teilweise hydrolysiert wird, entsteht ein Gemisch der Isomeren, die über die *K*-Salze getrennt wurden. Vgl. P. Heymann, loc. cit. Die Darstellung der Tri-chlorsäure wurde jedoch in CCl_4, in welches die berechnete Menge Chlor eingeleitet war, durchgeführt. Nur in direktem Sonnenschein geht die Reaktion. Bei zu langer Bestrahlung scheinen jedoch weitere Reaktionen einzutreten, denn es lassen sich keine Kristalle erhalten und die ganze Masse wird stark rot gefärbt. [6]) 122° bis 124° (aus Ligroin). [7]) Das Präparat wurde mir in freundlicher Weise von Herrn Prof. B. Holmberg, Stockholm, zur Verfügung gestellt. Vgl. B. Holmberg, Ark. Kem. Min. 8, Nr. 2, 13, 19, 1920. [8]) 118·5° bis 119°. 92·7; 92·5. Durch Oxydation von Mucochlorsäure erhalten (vgl. Salmony und Simony, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2588. 1905).

Tabelle 10 (Fortsetzung).

Substanz	Platte Nr.	a	Mittelwert	λ in X.E.
Mucochlorsäure[1]	310	0·44 0·86		
	323	0·47 0·89		4386·2
	367	0·47 0·86	0·46 0·87	4379·1
	368	0·45 0·87		
	729	0·47 0·86		
α-β-Dichlorstilben[2] (niedrigschmelzende Form)	704	0·45 0·95		
	1008	0·44 0·93	0·45 0·95	4386·3
	1026	0·47 0·95		4377·7
	1028	0·45 0·97		
α-β-Dichlorstilben[3] (hochschmelzende Form)	556	0·42 0·89		
	557	0·42 0·90		4386·6
	684	0·44 0·89	0·43 0·89	4378·8
	718	0·42 0·88		
	747	0·44 0·89		

Tabelle 11.

Substanz	Platte Nr.	a	Mittelwert	λ in X.E.
o-Chlorbenzoesäure[4]	296	0·42 0·92		
	297	0·42 0·94	0·43 0·94	4386·6
	546	0·43 0·95		4377·9
	651	0·44 0·94		
o-Chlorbenzoesaures Kalium	638	0·45 0·93	0·45 0·93	4386·3 4378·1
m-Clorbenzoesäure	548	0·44 0·90		
	549	0·44 0·89	0·44 0·90	4386·4
	560	0·45 0·90		4378·6
	575	0·44 0·90		
m-Chlorbenzoesaures Kalium	644	0·46 0·91		
	645	0·44 0·90	0·45 0·90	4386·3
	646	0·45 0·90		4378·6
	647	0·45 0·90		
p-Chlorbenzoesäure	547	0·44 0·86		
	558	0·44 0·86		4386·3
	559	0·45 0·84	0·45 0·85	4379·4
	649	0·45 0·84		
	650	0·45 0·83		
p-Chlorbenzoesaures Kalium	636	0·47 0·88	0·46 0·87	4386·2
	637	0·45 0·87		4379·1

[1]) 168·3; 169·0. Präparat Kahlbaum zweimal aus Wasser umkristallisiert. [2]) 59·5° bis 60°. Nach Blank (Lieb. Ann. **248**, 17. 1888 aus Tolantetrachlorid erhalten. Nur die im absoluten Alkohol schwerlösliche Form (142°) lässt sich rein erhalten. Die leichtlösliche dürfte nicht vollkommen rein sein. [3]) 142° bis 142·5°. Vgl. [2]). [4]) Wurde mir von Herrn Dr. E. Larsson, Lund, übergeben. Die Salze stammen alle, wie schon erwähnt ist, von Herrn Dr. Schmid, Stuttgart.

Tabelle 11 (Fortsetzung).

Substanz	Platte Nr.	a	Mittelwert	λ in X.E.
p-Chlorbenzoesaures Silber	653	0·46 0·84	0·45 0·85	4386·3
	654	0·44 0·85		4377·5
o-Chlornitrobenzol	584	0·47 0·96		
	585	0·48 0·95	0·48 0·96	4385·8
	586	0·49 0·96		4377·5
p-Chlornitrobenzol	580	0·48 0·90		
	582	0·46 0·89	0·47 0·90	4386·0
	583	0·46 0·90		4378·6

Tabelle 12.

Substanz	Platte Nr.	a	Mittelwert	λ in X.E.
(-)Monochlorbernsteinsäure[1]	243	0·33 0·89		
	249	0·33 0·87	0·34 0·87	4388·2
	287	0·30 0·87		4379·1
(-)Chlorsuccinamidsäure[1]	250	0·34 0·86		
	533	0·35 0·86	0·35 0·87	4388·0
	535	0·36 0·89		4379·1
rac-Chlorsuccinamidsäure[1]	245	0·34 0·88		
	246	0·33 0·86		
	248	0·34 0·86		
	280	0·34 0·86	0·34 0·87	4388·2
	281	0·36 0·88		4379·1
	282	0·35 0·87		
	283	0·35 0·87		
meso-Dichlorbernsteinsäure[1]	156	0·38 0·97		
	211	0·37 0·97		
	212	0·39 0·97	0·38 0·97	4387·5
	213	0·37 0·97		4377·3
	214	0·39 0·97		
rac-Dichlorbernsteinsäure[1]	157	0·40 0·89		
	205	0·39 0·91		4387·3
	241	0·39 0·91	0·39 0·90	4378·6
	270	0·40 0·90		
	397	0·39 0·89		
d-Dichlorbernsteinsäure[1]	159	0·41 0·91	0·40 0·90	4387·2
	201	0·40 0·90		4378·6
l-Dichlorbernsteinsäure[1]	154	0·41 0·91		
	158	0·41 0·91	0·40 0·91	4387·2
	216	0·39 0·90		4378·4
Stilbendichlorid[2] α-Form	550	0·36 0·85		
	552	0·36 0·86	0·37 0·85	4387·7
	596	0·38 0·84		4379·4
	597	0·38 0·85		

[1]) Auch diese Präparate verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Dr. HOLMBERG. [2]) Die beiden Formen, als α und β bezeichnet, übersandte mir in freundlicher Weise Herrn Dr. A. WEISSBERGER, Oxford (vgl. Z. physikal. Ch. (B) **9**, 133. 1930; Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1095. 1931).

Tabelle 12 (Fortsetzung).

Substanz	Platte Nr.	a	Mittelwert	λ in X.E.
Stilbendichlorid[1]. β-Form	598	0·39 0·94		
	599	0·38 0·97	0·38 0·94	4387·5
	600	0·38 0·94		4377·9
	669	0·39 0·93		
α-β-Dichlorbuttersäure[2] (niedrigschmelzende Form)	674	0·39 0·81		
	675	0·39 0·82	0·39 0·81	4387·3
	727	0·36 0·79		4380·2
	964	0·39 0·81		
α-β-Dichlorbuttersäure[2] (hochschmelzende Form)	723	0·41 0·75		
	725	0·41 0·76	0·41 0·76	4387·0
	726	0·42 0·77		4381·0
	915	0·41 0·78		
α-β-Dichlor-β-phenylpropionsäure[4]	343	0·36 0·91		
	375	0·35 0·90		4387·9
	1021	0·36 0·92	0·36 0·91	4378·4
	1022	0·37 0·92		
	1023	0·35 0·91		
Chloräpfelsäure I[5]	539	0·40 0·86		
	540	0·40 0·84	0·41 0·86	4387·0
	564	0·41 0·86		4379·3
	565	0·41 0·87		
Chloräpfelsäure II	538	0·40 0·92		
	567	0·40 0·94	0·40 0·93	4387·2
	568	0·40 0·93		4378·1
	569	0·41 0·95		
1 : 4 Bis(α-chlorbenzyl)-benzol[6]	813	0·40 0·81		
	814	0·39 0·82	0·39 0·81	4387·3
	870	0·39 0·79		4380·2
	878	0·39 0·82		

[1]) S. Anm. 2, S. 427. [2]) 61·0°. 157·1; 157·0. Durch Cl_2-Addition an Crotonsäure (Michael und Bunge, Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2910. 1908). Das Isomerengemisch wird vakuumdestilliert und dann die Säure aus Petroläther mehrmals umkristallisiert. Entgegen den Angaben in der Literatur ist sie kaum merkbar hygroskopisch. [3]) 77·7° bis 78·5°. 157·1; 157·0. Nach Michael (J. pr. Ch. (2) **46**, 260. 1892) addiert α-Chlor-crotonsäure in der Hitze HCl unter Bildung von hauptsächlich dieser Säure. Aus Äther, dann aus Ligroin umkristallisiert. [4]) 172° bis 173°. 218·3; 219·0. Diese auch als Zimtsäure-dichlorid bezeichnete Verbindung entsteht bei Cl_2-Addition an Zimtsäure (vgl. z. B. Erlenmeyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 1867. 1881 und Liebermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2235. 1895). Jedoch wurde von uns mit einer Cl_2-Lösung in CCl_4 gearbeitet. Nach Zusatz von Zimtsäure wird kurze Zeit in der Sonne belichtet, wobei die Säure ausfällt (80 bis 90% Ausbeute). Die in dieser Weise erhaltene Verbindung ist die rac-Säure. Die meso-Säure habe ich noch nicht untersucht. [5]) I. 84·34; II. 84·24 (nach Olin); 84·28. Die beiden Präparate wurden nach R. Kuhn (Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 919. 1925) im hiesigen Institut für ganz andere Zwecke von Herrn B. Olin, der mir gütigst eine Probe übergeben hat, dargestellt. [6]) Von beiden Präparaten hat mir Herr A. Weissberger freundlichst eine Probe übergeben (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 24. 1931).

Tabelle 12 (Fortsetzung).

Substanz	Platte Nr.	a	Mittelwert	λ in X.E.
iso- 1 : 4 (α-Chlorbenzyl)-benzol[1] . . .	815	0·39 0·80	0·39 0·81	4387·3
	816	0·39 0·81		4380·2
	879	0·38 0·82		

IX. Zusammenfassung.

Es wird über eine Reihe Messungen der K-Röntgenabsorptionsspektren von stereoisomeren organischen Chlorverbindungen berichtet, wobei die wichtigsten Resultate kurz folgende sind:

1. Das Absorptionsspektrum ist von demselben Typus wie von anorganischen Chlorverbindungen mit nicht-ionogen gebundenem Chlor.

2. Die kurzwellige Kante verschiebt sich gegen kürzere Wellen, wenn Cl-Atome an demselben C-Atom gehäuft werden, oder wenn in ungesättigten Verbindungen die zum Cl cis-ständige Gruppe $COOH$ oder Cl ist. Die Natur der trans-Gruppe scheint von geringerer Bedeutung zu sein. CH_3 in cis-Stellung bewirkt im Verhältnis zu H oder C_6H_5 eine sehr kleine Verschiebung gegen längere Wellen hin.

3. Ortsisomere Benzolderivate geben ähnliche Verschiebungen (Chlorbenzoesäuren, Chlornitrobenzol).

4. Diastereomere dichlor- oder chlor-oxy-substituierte Verbindungen geben für meso- und rac-Form verschiedene kurzwellige Kanten. Die Konstellation der Dichlorbernsteinsäuren, der Stilbendichloride und der Chloräpfelsäuren wird näher diskutiert.

5. Die langwellige Kante ist für alle gesättigten Verbindungen konstant, jedoch verschieden von der entsprechenden Kante von Cl, das an $-C=C-$ gebunden ist. Die kernsubstituierten Benzolverbindungen geben dieselbe Kante wie die Äthylenverbindungen.

Diese Arbeit, deren experimenteller Teil zum grossen Teil schon im Jahre 1931 durchgeführt wurde, ist durch die freigebige Unterstützung der Nobelstiftung der Kungl. Svenska Vet. Akad. möglich gemacht. Bei ihrer Durchführung haben meine damaligen Assistenten Herr F. Bobeck (bei der präparativen Arbeit) und F. Norling (bei den Röntgenaufnahmen) mitgearbeitet, wofür ich auch hier herzlichst danke.

Lund, Chemisches Institut der Universität.

[1]) S. Anm. 6, S. 427.

Para-Orthowasserstoffumwandlung durch Katalyse der Ionen der Eisengruppe.

Ein Beitrag zur Frage der Konzentrationsabhängigkeit des magnetischen Ionenmomentes.

Von

Hans Sachsse.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie Berlin-Dahlem.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 11. 33.)

Es wird die Umwandlungsgeschwindigkeit des Parawasserstoffes in den wässerigen Lösungen der Sulfate der Eisengruppe in Abhängigkeit von der Salzkonzentration bestimmt. Es zeigt sich dabei, dass das für die Umwandlung massgebliche magnetische Moment der Kationen von der Konzentration unabhängig ist.

In früheren Untersuchungen[1]) konnte gezeigt werden, dass die Para-Orthowasserstoffumwandlung durch paramagnetische Moleküle oder Ionen entsprechend dem Schema

$$pH_2 + X \rightleftarrows oH_2 + X$$

katalysiert wird. Dabei bedeutet X den paramagnetischen Stosspartner. Die experimentellen Untersuchungen, die an O_2, NO, NO_2 und an den seltenen Erden durchgeführt wurden, zeigten in Übereinstimmung mit der Theorie dieses Vorganges, die von E. Wigner entwickelt wurde, dass die Stossausbeute Z der Reaktion bei Zimmertemperatur durch den Ausdruck bestimmt ist[2]).

$$Z = 2{\cdot}48 \cdot 10^{-20} \cdot \frac{\mu^2}{a_s^6}. \qquad (1)$$

Hier bedeutet μ das magnetische Moment des paramagnetischen Stosspartners und a_s den Minimalabstand, auf den sich die Partikeln beim Stosse nähern.

In vorliegender Arbeit soll von dieser Reaktion Gebrauch gemacht werden zur Untersuchung der Ionenmomente der Eisengruppe. Diese Methode hat gegenüber der bekannten Methode zur Bestimmung des

[1]) L. Farkas und H. Sachsse, Ber. Berl. Akad. **6**, 3. 1933. Z. physikal. Ch. (B) **23**, 1. 1933; **23**, 19. 1933. E. Wigner, Z. physikal. Ch. (B) **23**, 28. 1933. Die letzten drei Arbeiten sind im folgenden als I, II, III zitiert. [2]) Die ausführliche Formel siehe loc. cit. I, S. 10.

Ionenmomentes, die auf der Messung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Susceptibilität beruht, den Vorteil, dass ein grosser Konzentrationsbereich mit der gleichen Genauigkeit der Messung zugänglich ist. Die untere Grenze ist durch die Tatsache, dass das Wasser selber umwandelt, gegeben und liegt bei einigen Millimol Salzkonzentration. Der Diamagnetismus des Lösungsmittels spielt gar keine Rolle. Ferner ist es nicht wie bei den Susceptibilitätsmessungen erforderlich, zur Bestimmung eines Momentwertes eine Temperaturkurve aufzunehmen. Es entfallen damit die bei den magnetischen Messungen vorhandenen Unsicherheiten, die durch eine Veränderung der Ionenkomplexe mit der Temperatur und durch eine eventuelle Abhängigkeit des magnetischen Momentes oder der WEISSschen Konstante θ von der Temperatur bedingt sind[1]).

Als Nachteil steht dem gegenüber, dass man für die absolute Grösse des Momentes nur qualitative Werte erhält. Gleichung (1) enthält nämlich als weitere Unbekannte noch den minimalen Stossabstand. Die Untersuchungen an den seltenen Erden haben gezeigt, dass dieser Stossabstand im wesentlichen dem auch nach anderen Methoden erhaltenen Ionenradius entspricht. Jedoch ist diese Genauigkeit nicht so gross, dass man darauf quantitative Aussagen gründen könnte. Man muss sich also mit vorliegender Methode auf vergleichende Untersuchungen beschränken, wobei die durch den Stossabstand gegebene Ungenauigkeit entfällt[2]).

Versuchsergebnisse.

Fig. 1.

Als Versuchsanordnung wurde die schon früher benutzte Schüttelmethode gewählt. Ungefähr 100 cm³ umfassende Glaskolben (Fig. 1) wurden mit der betreffenden Salzlösung genau zur Hälfte gefüllt. Durch wiederholtes Abpumpen und Sättigen mit Wasserstoff wurde die Lösung sorgfältig entgast. Daraufhin wurde der Kolben in einem Temperaturbad auf die Schütteltemperatur gebracht, mit Parawasserstoff aufgefüllt und thermokonstant bei 19° C geschüttelt. Bei genügend heftigem Schütteln ist der Umsatz von der Schüttelgeschwindigkeit unabhängig, d. h. die Diffusions- und

[1]) Derartige Bedenken gegen die magnetischen Messungen der Ionenmomente sind speziell von v. GORTER (Physikal. Z. **33**, 546. 1933) vorgebracht worden. Siehe dazu auch die Entgegnung von H. FAHLENBRACH, Physikal. Z. **34**, 204. 1933.
[2]) Über einige vorläufige Versuche haben wir schon loc. cit. II. berichtet.

Lösungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes ist gross gegen die Reaktionsgeschwindigkeit. Von Zeit zu Zeit wurden dem Kolben Gasproben entnommen und auf ihren Parawasserstoffgehalt hin analysiert. Aus den Werten einer derartigen Messreihe wurden die entsprechenden Halbwertszeiten der Umwandlung berechnet und zu einem Mittelwert vereinigt. Tabelle 1, Spalte 2 zeigt die auf diese Weise gewonnenen

Tabelle 1. pH_2-Umwandlung in wässeriger Lösung von $MnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ bei 19° C.

Salzkonzentration C in Mol/Liter	$\tau_{1/2}$ in Minuten	$\tau_{1/2} \cdot C$	$\alpha_{H_2} \cdot 10^2$ ber.
1·3	6·9	8·5	0·97
1·0	7·25	7·25	1·14
0·65	9·08	5·9	1·4
0·325	15·7	5·1	1·62
0·065	71·5	4·65	1·77
0·0065	690·0	4·49	1·83
0·0033	1500	4·5	1·831
0·0021	2250	4·5	1·831

Halbwertszeiten im gelösten System für Mangansulfatlösungen verschiedener Konzentration. Spalte 3 gibt die entsprechenden Halbwertszeiten auf 1 mol. Konzentration bezogen ($\tau \cdot C$). In die Berechnung der Halbwertszeit im gelösten System τ aus der gemessenen Halbwertszeit τ' geht entsprechend der Formel[1])

$$\tau = \tau' \frac{\text{stationär gelöste } H_2\text{-Menge}}{\text{gesamte } H_2\text{-Menge}} = \tau' \frac{v_{\text{Lösung}}\,\alpha}{v_{\text{Gas}} + v_{\text{Lösung}}\,\alpha}$$

die Löslichkeit α des Wasserstoffes in der Salzlösung ein. Nun ist leider die Löslichkeit von Wasserstoff in Mangansulfatlösungen unbekannt. Man kann aber trotzdem mit gutem Grund annehmen, dass der in den auf 1 mol. Konzentration bezogenen Halbwertszeiten $\tau \cdot C$ zum Ausdruck kommende Gang mit der Konzentration ausschliesslich auf Rechnung des Löslichkeitskoeffizienten des Wasserstoffes zu setzen ist. Unter dieser Voraussetzung erhält man nämlich für die Löslichkeit in einer molaren Mangansulfatlösung einen Wert, der auf wenige Prozent mit den bekannten Werten für Zinksulfat und Magnesiumsulfat übereinstimmt. Es ist aber bekannt, dass bei derart ähn-

[1]) Es sei darauf hingewiesen, dass bei dieser Formel auf S. 17, Bd. 23 dieser Zeitschrift die Klammer verdruckt ist und τ mit τ' verwechselt ist, was hiermit richtig gestellt sein möge.

lichen Salzen die Löslichkeitsbeeinflussung von der Natur des Kations unabhängig zu sein pflegt. So stimmen z. B. auch die Löslichkeiten von Wasserstoff in Natrium- und Kaliumcarbonatlösungen völlig überein[1]). Ein weiterer Grund, dass der Gang der Halbwertszeiten mit der Konzentration nur durch die Löslichkeit des Wasserstoffes bedingt ist, ergibt sich aus der Tatsache, dass im Falle des Mangans durch eingehende magnetische Untersuchungen von CABRERA[2]) die Konzentrationsunabhängigkeit des Ionenmomentes sichergestellt ist. Schliesslich wäre auch eine Konzentrationsabhängigkeit des Momentes beim Mangan theoretisch durchaus nicht zu verstehen, da der Grundterm ein S-Zustand ist. Man müsste also eine Beeinflussung und Auslöschung der Elektronenspinmomente annehmen. Nach der Theorie von STONER und VAN VLECK kann jedoch nur das Bahnmoment ausgelöscht werden[3]). In Spalte 4, Tabelle 1 sind nun die Löslichkeiten des Wasserstoffes für die verwendeten Konzentrationen berechnet.

Tabelle 2. pH_2-Umwandlung in $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$-Lösung bei 19° C.

Salzkonzentration C in Mol/Liter	$\tau_{1/2} \cdot C$
1	9·5 Min.
0·9	9·22
0·2	6·45
0·05	6·18
0·02	6·10

Tabelle 3. pH_2-Umwandlung in $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$-Lösung bei 19° C.

Salzkonzentration C in Mol/Liter	$\tau_{1/2} \cdot C$
1·006	10·4 Min.
0·503	8·0
0·100	6·8
0·0065	6·55
0·002	6·5

Tabelle 4. pH_2-Umwandlung in $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$-Lösung bei 19° C.

Salzkonzentration C in Mol/Liter	$\tau_{1/2} \cdot C$
1·006	29·5 Min.
0·3	20·9
0·100	19·3
0·027	19·0
0·013	18·6

Tabelle 5. pH_2-Umwandlung in $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Lösung bei 19° C.

Salzkonzentration C in Mol/Liter	$\tau_{1/2} \cdot C$
1	50 Min.
0·8	44·7
0·4	37·5
0·1	33·2
0·01	31·8

[1]) GMELINS Handb. **2**, 115. 1927. [2]) B. CABRERA und A. DUPERIER, J. Physique Rad. **6**, 121. 1925. [3]) VAN VLECK, Theory of electric and magnetic susceptibilities 1932, S. 294.

In den Tabellen 2 bis 5 sind die Messresultate an Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer zusammengestellt, und Fig. 2 schliesslich enthält die aus diesen Werten berechneten Löslichkeiten des Wasserstoffes in der betreffenden Salzlösung in Prozent der Löslichkeit des H_2 in H_2O. Man sieht, dass für alle fünf Metalle die Werte auf der gleichen Geraden liegen. Daraus ergibt sich also, dass auch bei *Fe*, *Co*, *Ni* und *Cu* der Gang der Halbwertszeiten mit der Konzentration durch die Löslichkeit des Wasserstoffes in diesen Salzlösungen verursacht ist und dass also für sämtliche Metalle der Eisengruppe das magnetische Ionenmoment von der Konzentration unabhängig ist.

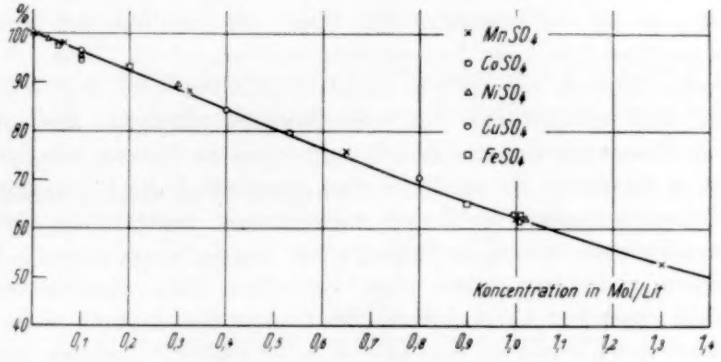


Fig. 2.

Löslichkeit des H_2 in Sulfatlösungen, in Prozent der Löslichkeit in reinem H_2O.

Dieses Resultat steht in einem gewissen Widerspruch zu magnetischen Messungen, bei denen Konzentrationsabhängigkeiten gefunden worden sind und bei denen es sich vor allem gezeigt hat, dass die Entstehungsgeschichte der Lösung (die Konzentration der Urlösung, die Auflösungsbedingungen usw.) von wesentlicher Bedeutung für das weitere magnetische Verhalten sind[1]). Um festzustellen, ob auch mit vorliegender Methode derartige Unterschiede zu finden sind, wurden speziell mit $NiCl_2$ Versuche angestellt. Im Anschluss an die Resultate von FAHLENBRACH[2]) wurden zwei $NiCl_2$-Lösungen hergestellt von einer Konzentration von 0·1 Mol pro Liter. Die eine Lösung wurde durch Verdünnen einer 3 Tage alten gesättigten $NiCl_2$-

[1]) A. LALLEMAND, C. r. **193**, 1323, 21/22. 1931. H. FAHLENBRACH, Ann. Physik (5) **13**, 265. 1932. Beide Autoren stellen einen Einfluss der Auflösungsbedingung fest, kommen im übrigen aber zu verschiedenen Resultaten.

Lösung hergestellt, die zweite durch möglichst schnelles Auflösen des Salzes in der gesamten erforderlichen Wassermenge, so dass der Aufenthalt in konzentrierter Lösung vermieden ist. Beide Lösungen ergaben die gleiche Umwandlungszeit. Auch die oben genannten Sulfatlösungen sind nach unterschiedlichen Methoden hergestellt worden. Aber auch diese Resultate waren unabhängig von der Herstellung der Lösung, Alterung und ähnlichen Effekten.

Diskussion.

Wenn man von den Schwierigkeiten, die bei den magnetischen Messungen mit der Vorgeschichte der Lösungen zusammenhängen, absieht, so ist auf magnetischem Wege das Resultat der Konzentrationsabhängigkeit der Ionenmomente sichergestellt. Dass mit vorliegender Methode ein anderes Resultat erhalten wird, liegt offenbar daran, dass verschiedene Dinge zur Messung gelangen. Die magnetischen Messungen finden ihre Deutung durch die Theorie von STONER und VAN VLECK[1]). Es wird hier eine gegenseitige Beeinflussung und ein Zusammenlagern der Ionen angenommen, derart, dass sich die Bahnmomente teilweise, in Abhängigkeit von der Konzentration kompensieren. Offenbar stellen diese Komplexe dem Parawasserstoffmolekül gegenüber kein einheitliches Ganzes dar, sondern es sind die Momente jedes einzelnen Ions gesondert wirksam. Und zwar besteht das wirksame Moment aus Elektronenspinmoment + Bahnmoment. (Die Annahme, dass bei allen Konzentrationen das Bahnmoment ausgelöscht ist, ist in Anbetracht der kleinen Konzentrationen von einigen Millimol, bis zu denen das Moment untersucht wurde, sehr unwahrscheinlich[2]) und stände auch in Widerspruch zu den magnetischen Untersuchungen).

Betrachten wir von diesem Gesichtspunkt aus die Absolutwerte der Umwandlungsgeschwindigkeiten! In Tabelle 6 sind die auf das einphasige gelöste System berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten zusammengestellt[3]). Die nächste Spalte enthält die von VAN VLECK

[1]) VAN VLECK, The theory of electric and magnetic susceptibilities 1932, S. 282 ff.
[2]) Eine Auslöschung kann nur auf Grund asymmetrischer elektrischer Felder zustande kommen. Eine derartige Asymmetrie ist schwer zu verstehen, wenn man von dem konzentrationsabhängigen Effekt der gegenseitigen Ionenbeeinflussung absieht. [3]) Es sind aus obigen Tabellen die Grenzwerte für unendliche Verdünnung entnommen. Für die Löslichkeit des H_2 in H_2O wurde dabei der Wert $\alpha = 0{\cdot}01831$ bei 19° verwendet.

unter Berücksichtigung von Bahn-+Spinmoment berechneten Momente. Die dritte Spalte bringt den nur noch vom Stossabstand abhängigen Ausdruck $\frac{k}{\mu^2}$. Daneben sind die von GOLDSCHMIDT[1]) aus

Tabelle 6.

	k in $\frac{\text{Liter}}{\text{Mol} \cdot \text{Min}}$	μ	$\frac{k}{\mu^2}$	Ionenradius
Mn^{2+}	8·05	5·92	0·230	0·91
Fe^{2+}	6·05	6·54	0·140	0·83
Co^{2+}	5·56	6·56	0·130	0·82
Ni^{2+}	1·95	5·56	0·063	0·78
Cu^{2+}	1·15	3·53	0·093	

kristallographischen Daten berechneten Ionenradien angeführt. Man sieht, dass der Ausdruck $\frac{k}{\mu^2}$ gerade den umgekehrten Gang hat, als wie man nach den angegebenen Ionenradien erwarten würde, der wirksame „magnetische Querschnitt" ist also um so grösser, je kleiner der Ionenradius ist. Bei den seltenen Erden, deren entsprechende Werte hier zum Vergleich noch einmal angeführt seien (Tabelle 7),

Tabelle 7.

	$\frac{k}{\mu^2}$	Ionenradius
Pr^{3+}	0·181	1·16
Nd^{3+}	0·168	1·15
Sm^{3+}	0·250	1·13
Gd^{3+}	0·276	1·11
Er^{3+}	0·416	1·13
Yb^{3+}	0·502	1·09

hatten wir den umgekehrten Effekt gefunden. (Der magnetische Querschnitt nimmt mit dem kristallographisch berechneten ab.) In beiden Fällen ist der Effekt nicht sehr gross, da der Stossabstand in einer hohen Potenz in die Formel eingeht, genügen schon 20 bis 30 % Unterschied im Radius innerhalb der Gesamtreihen, um den Ergebnissen Rechnung zu tragen.

Worauf das unterschiedliche Verhalten der Eisengruppe und der seltenen Erden beruht, zu diskutieren, erscheint verfrüht, solange man

[1]) GOLDSCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1270. 1927.

nicht auf Grund eines grösseren experimentellen Materials über die Beziehungen des magnetischen Querschnittes zu den übrigen Ioneneigenschaften mehr weiss. Es wäre beispielsweise möglich, dass Ionen der Eisengruppe stärker durch Komplexbildung mit Wassermolekülen abgeschirmt sind. Zu dieser Anschauung passt die Tatsache, dass die Absolutwerte der GOLDSCHMIDTschen Ionenradien in der Eisengruppe kleiner sind als bei den seltenen Erden, die Absolutwerte der magnetischen Querschnitte jedoch grösser, wie sich beim Vergleich der auf die Einheit des magnetischen Momentes bezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten zeigt [die Ausdrücke $\frac{k}{\mu^2}$ sind ja ceteris paribus um so kleiner, je grösser der Stossabstand ist, Formel (1)]. Unter dieser Voraussetzung ist es dann plausibel, innerhalb der Eisengruppe eine um so stärkere Abschirmung durch Wassermoleküle anzunehmen, je kleiner der wahre Ionenradius ist, so dass diese umgekehrte Abhängigkeit vom Radius zu verstehen wäre.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Para-Orthowasserstoffumwandlungsgeschwindigkeit in den wässerigen Lösungen der Sulfate von Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer untersucht.

2. In dem gesamten Konzentrationsbereich von 1 Mol pro Liter bis 1 Millimol pro Liter ist das für die Umwandlung massgebliche magnetische Moment der betreffenden Ionen unabhängig von der Konzentration. Auch die Vorgeschichte der Lösung hat keinen Einfluss auf die Umwandlungsgeschwindigkeit.

3. Der für die Umwandlung massgebliche magnetische Querschnitt weist innerhalb der Eisengruppe einen umgekehrten Gang auf wie die von GOLDSCHMIDT aus kristallographischen Daten berechneten Ionenradien.

Die Grösse des Dipolmomentes der assoziierten Moleküle und die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der Assoziation.

Von

Ichiro Sakurada.

(Aus dem Institute of Physical and Chemical Research, Abt. G. KITA, Kioto.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 9. 33.)

Es wird eine rechnerische Methode gegeben, nach der man aus den gewöhnlichen dielektrischen Daten die Grösse des Dipolmomentes des assoziierten Moleküles berechnen kann.

1. Theoretische Betrachtung.

Es ist eine prinzipielle Frage, ob bei Assoziation von Dipolmolekülen im flüssigen Zustand die Bildung stöchiometrisch definierter Zweier- bzw. Dreierkomplexe stattfindet[1]) oder eine Reihe von verschiedenartigen Komplexen bzw. eine der Ionensolvatation entsprechende Dipolsolvatation besteht[2]).

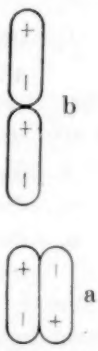


Fig. 1a und 1b. Assoziationsschema von Dipolmolekülen.

In den letzten Jahren ist häufig der Versuch gemacht worden, auf Grund der Konzentrationsabhängigkeit der Molekularpolarisation der in unpolaren Flüssigkeiten gelösten Moleküle Assoziationsgrade zu berechnen unter der Voraussetzung, dass sich wenigstens in nicht zu konzentrierten Lösungen nur bestimmte stöchiometrisch definierte Zweierkomplexe bilden, und dass diese sich, gemäss der zuerst von DEBYE gegebenen qualitativen Vorstellung, entweder nach dem Schema von Fig. 1a oder von Fig. 1b zusammenlagern. Bei der Berechnung des Assoziationsgrades hat man bisher immer vorausgesetzt, dass die Grösse des Dipolmomentes des assoziierten Moleküles entsprechend den Fig. 1a bzw. 1b entweder Null oder doppelt so gross als das vom einfachen Molekül ist.

---

[1]) P. DEBYE, Handb. d. Radiologie, 2. Aufl., Bd. VI, 2. Teil, S. 116. 1934. ERRERA, Leipziger Vorträge **1929**, 105. ROLINSKI, Physikal. Z. **29**, 658. 1928. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1929. M. WOLFKE, Physikal. Z. **29**, 713. 1928.

[2]) G. BRIEGLEB, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 219. 1931.

Machen wir jetzt keinerlei Voraussetzung über die Grösse des Momentes des assoziierten Moleküles und versuchen durch einen sinngemässen Ansatz den Assoziationsgrad und die Grösse des Momentes auszurechnen.

Molekularpolarisation P einer Substanz besteht aus zwei Teilen $P=P_E+P_0$. Hier entspricht P_E der Elektronenpolarisation und ist in erster Näherung gleich der Molarrefraktion der Substanz:

$$P_E=\frac{n_D^2-1}{n_D^2+2}\cdot\frac{M}{d}.$$

Da die Assoziation der Moleküle sehr wenig am Werte von P_E ändert, braucht man bloss die Veränderung von der Orientierungspolarisation P_0 in Abhängigkeit von der Konzentration zu behandeln.

Zunächst sei vorausgesetzt, dass bloss eine Art Zweierkomplex entsteht; dann ergibt sich für die Orientierungspolarisation einer Substanz in unpolarer Flüssigkeit die folgende Beziehung:

$$nP_0=n_1P_{0\infty}+\frac{1}{2}n_2P_a, \tag{1}$$

$$n=n_1+n_2. \tag{2}$$

P_0 = die Orientierungspolarisation der Substanz bei einer bestimmten Konzentration.

$P_{0\infty}$ = die Orientierungspolarisation der einfachen Moleküle.

P_a = die Orientierungspolarisation der Doppelmoleküle.

n = die Gesamtanzahl Substanz in der Volumeneinheit.

n_1 = die Anzahl Mol einfacher Moleküle.

n_2 = die Anzahl Mol einzelner Moleküle, die Doppelmoleküle bilden.

Ferner muss unter Voraussetzung stöchiometrisch bestimmter Zweierkomplexe ein wohldefiniertes Gleichgewicht zwischen Einer- und Zweiermolekülen bestehen. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt also:

$$\frac{n_2}{n_1^2}=K. \tag{3}$$

Aus den Gleichungen (1), (2) und (3) ergibt sich:

$$P_0-\frac{1}{2}P_a=\left\{\frac{1}{K}\left(P_{0\infty}-\frac{1}{2}P_a\right)\right\}^{1/2}\left\{\frac{1}{n}\left(P_{0\infty}-P_0\right)\right\}^{1/2}. \tag{4}$$

Setzen wir nun

$$a=\left\{\frac{1}{K}\left(P_{0\infty}-\frac{1}{2}P_a\right)\right\}^{1/2}\quad\text{und}\quad x=\left\{\frac{1}{n}\left(P_{0\infty}-P_0\right)\right\}^{1/2},$$

so folgt

$$P_0=\frac{1}{2}P_a+ax. \tag{5}$$

In der Gleichung (5) ist a eine von der Konzentration unabhängige Konstante und x eine Variable, die bei verschiedenen Konzentrationen aus Polarisationsdaten sehr leicht auszurechnen ist. Mit Hilfe von Gleichung (5) lässt sich P_a ohne weiteres graphisch ermitteln. Trägt man in einer Figur x als Abszisse und P_0 als Ordinate auf, so muss die Kurve, wenn die obigen Voraussetzungen zutreffen, eine Gerade darstellen, deren Neigung der Grösse a und die Grösse P_0 bei $x=0$ der Hälfte der Orientierungspolarisation des Doppelmoleküles, d. h. $\frac{1}{2} P_a$ entsprechen. Auf diese Weise kann man die Orientierungspolarisation und das Dipolmoment von Doppelmolekülen experimentell ermitteln.

Ähnlich lässt sich die Beziehung ableiten für den Fall, dass bloss eine Art Dreierkomplex entsteht.

$$P_0 = \frac{1}{3} P_a + by, \tag{6}$$

in welcher

$$b = \left\{\frac{1}{K}\left(P_{0\infty} - \frac{1}{3} P_a\right)^2\right\}^{1/3} \quad \text{und} \quad y = \left\{\frac{1}{n^2}(P_{0\infty} - P_0)\right\}^{1/3}.$$

2. Vergleich mit der Erfahrung.

a) Chlorbenzol.

An Hand der experimentellen Ergebnisse von ROLINSKI[1]) soll die Gültigkeit der Gleichung (5) geprüft werden. Fig. 2 zeigt die P_0-x-Funktion von Chlorbenzol in Benzollösung. Kurve 1 in Fig. 2 stellt nicht nur eine Gerade dar, sondern sie geht auch durch den Nullpunkt, so dass man schliessen kann, dass die obige Voraussetzung, dass bloss eine definierte Art von Doppelmolekülen vorliegt, zutrifft, und dass, wie es bisher einfach angenommen worden ist, das Dipolment des Doppelmoleküles fast Null ist. In Tabelle 1 sind der Assoziationsgrad und die Gleichgewichtskonstante K angeführt. Im gesamten Messbereich ist K befriedigend konstant. Der Assozia-

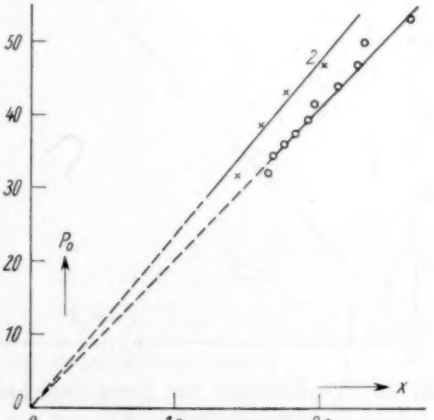


Fig. 2. P_0-x-Funktion für Benzol—Chlorbenzol. 1. ROLINSKI, 2. WILLIAMS.

[1]) ROLINSKI, loc. cit.

tionsgrad wurde mit Hilfe der Konstante berechnet. Die gefundenen und berechneten Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Tabelle 1. Benzol—Chlorbenzol.

Konzentration des Chlorbenzols		P_0	$x = \left\{\frac{1}{n}(P_{0x} - P_0)\right\}^{1/2}$	K	Assoziationsgrad (α)	
Gew.-Proz.	n = Mol/Liter				gef.	ber.
0	0	(58·8)	—	—	0	0
10·64	0·85	52·9	2·635	0·147	0·101	0·095
18·68	1·71	49·7	2·31	0·123	0·155	0·165
28·91	2·40	46·5	2·265	0·140	0·210	0·210
38·64	3·28	43·9	2·135	0·139	0·254	0·253
50·85	4·44	41·6	1·98	0·133	0·293	0·305
58·32	5·18	39·6	1·92	0·139	0·327	0·326
69·65	6·36	37·6	1·82	0·139	0·361	0·361
79·52	7·45	35·8	1·76	0·141	0·391	0·392
89·06	8·55	34·0	1·69	0·148	0·423	0·413
100	9·85	31·9	1·65	0·158	0·458	0·425
				Mittel 0·140		

Die Gültigkeit der Gleichung (5) wurde ebenfalls an experimentellen Daten von WILLIAMS und Mitarbeitern[1]) für Chlorbenzol—Benzol (vgl. Kurve 2 in Fig. 2) und Chlorbenzol—Schwefelkohlenstoff geprüft. Auch hier wurde gefunden, dass die P_0-x-Kurve eine Gerade darstellt, die durch den Nullpunkt geht.

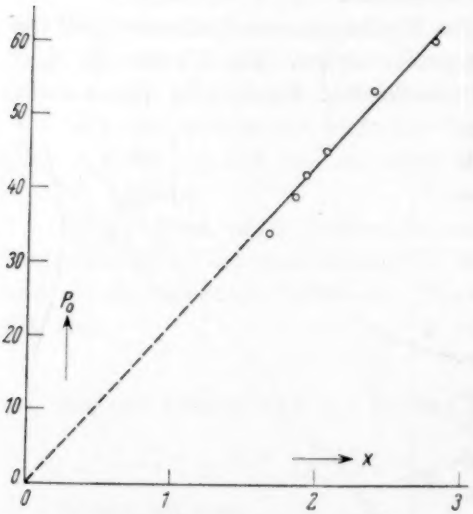


Fig. 3. P_0-x-Funktion für Tetrachlorkohlenstoff—Methylacetat.

b) Methyl- und Äthylacetat.

Fig. 3 zeigt die P_0-x-Funktion im System Methylacetat—CCl_4. Die Daten wurden wieder den Messungen von WILLIAMS und Mitarbeitern[2]) entnommen. Hier auch stellt die Kurve eine Gerade dar, und sie geht durch den Nullpunkt. In Tabelle 2 sieht man

[1]) J. W. WILLIAMS, Physikal. Z. **29**, 174. 1928. [2]) I. J. KRCHMA und J. W. WILLIAMS, J. Am. chem. Soc. **49**, 2408. 1927.

deutlich, dass in sehr grossem Konzentrationsbereiche die Gleichgewichtskonstante wirklich konstant ist. Im System Äthylacetat—CCl_4 sind die Verhältnisse dieselben.

Tabelle 2. Tetrachlorkohlenstoff—Methylacetat.

Konzentration des Methylacetats		P_0	$\alpha = \frac{n_2}{n}$	K
Molenbruch	n = Mol/Liter			
0	0	69	0·116	—
0·10	1·04	61	0·116	0·143
0·25	2·68	54·1	0·216	0·131
0·50	5·62	45·7	0·337	0·137
0·638	7·41	42·4	0·386	0·138
0·75	8·88	39·4	0·429	0·148
1·00	12·52	34·3	0·504	0·163
				Mittel 0·139

c) Chloroform.

In CCl_4 verhält sich Chloroform analog zu Chlorbenzol und Methyl- bzw. Äthylacetat; das Doppelmolekül besitzt fast kein Moment. In Benzol verhält es sich etwas anders; die P_0-x-Kurve

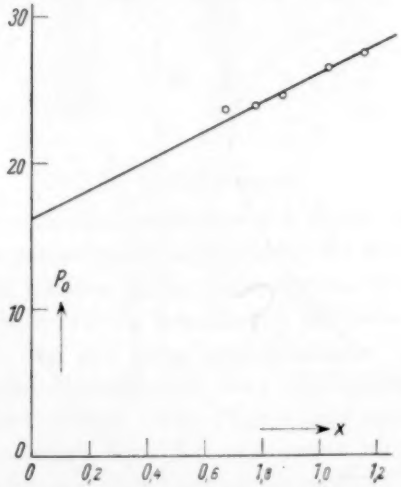


Fig. 4. P_0-x-Funktion für Benzol—Chloroform.

stellt zwar eine Gerade dar, aber wie aus Fig. 4 hervorgeht, schneidet sie die Ordinate bei einem bestimmten Werte, so dass man folgern muss, dass das Doppelmolekül ein mehr oder weniger grosses Dipol-

moment besitzt. In Tabelle 3 sind die zwei Arten von K-Werten angegeben. Die K-Werte, die mit Hilfe der graphisch ermittelten P_a gefunden worden sind, sind annähernd konstant, während die unter der einfachen Annahme, dass $P_a = 0$ ausgerechneten K-Werte mit der Konzentration stetig abnehmen.

Tabelle 3. Benzol—Chloroform.

Konzentration des Chloroforms		P_0	$a = \frac{n_2}{n}$		K	
Molenbruch	n = Mol/Liter		$P = 0$	$P = 32{\cdot}6$	$P = 0$	$P = 32{\cdot}6$
0	0	29·1	0	0	—	—
0·1	1·13	27·6	0·052	0·117	0·052	0·133
0·2	2·28	26·7	0·082	0·187	0·0426	0·124
0·5	5·87	24·7	0·151	0·345	0·0357	0·137
0·7	8·36	24·1	0·171	0·391	0·0298	0·126
1·0	12·38	23·7	0·185	0·422	0·0224	(0·102)

Mittel 0·128

d) Nitrobenzol.

Nitrobenzol verhält sich ganz anders als Chlorbenzol. Die aus den klassischen LANGEschen Daten[1]) abgeleitete P_0-x-Funktion für Nitrobenzol—Benzol stellt, wie Fig. 5 zeigt, keine Gerade dar, so dass

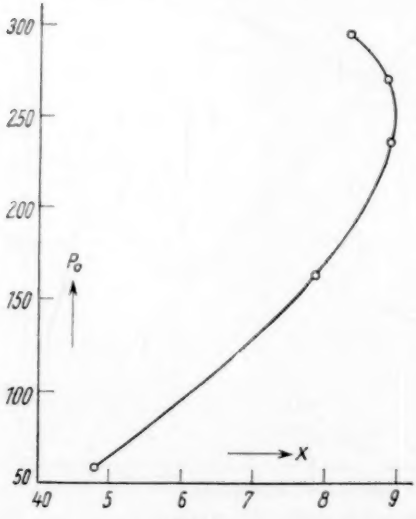


Fig. 5.
P_0-x-Funktion für Benzol—Nitrobenzol.

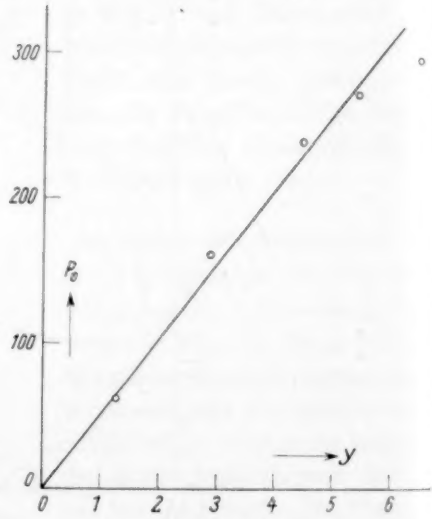


Fig. 6.
P_0-y-Funktion für Benzol—Nitrobenzol.

[1]) L. LANGE, Z. Physik **33**, 169. 1925.

man folgern muss, dass hier die Voraussetzung, dass ein Zweierkomplex entsteht, nicht zutrifft.

Im Gegensatz dazu stellt, wie Fig. 6 zeigt, die P_0-y-Funktion eine Gerade dar, und ausserdem geht diese durch den Anfangspunkt des Koordinatensystems. Es liegt daher die Annahme nahe, dass hier hauptsächlich ein dipolfreies Dreiermolekül entsteht. Diese Beziehung wurde an den neueren experimentellen Ergebnissen von WILLIAMS und Mitarbeitern für Hexan—Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff—Nitrobenzol[1]) geprüft und gefunden, dass die P_0-y-Kurve in beiden Fällen immer eine vom Nullpunkt ausgehende Gerade ist. In Tabelle 4 sind die unter Zugrundelegung eines trimeren Komplexes berechneten Werte für K aufgeführt. Sie sind von ganz verdünnten Lösungen ab bis zu reinem Nitrobenzol befriedigend konstant.

Tabelle 4. Schwefelkohlenstoff—Nitrobenzol.

Konzentration des Nitrobenzols		P_0	$\alpha = \frac{n_3}{n}$	K
Molenbruch	n=Mol/Liter			
0	0	313	0	—
0·05	0·80	227	0·275	1·13
0·10	1·54	183	0·415	0·87
0·25	3·51	117	0·626	0·97
0·50	6·10	84	0·732	1·02
0·75	8·94	68	0·783	0·96
1·00	9·78	61	0·8055	1·15
				Mittel 1·06

3. Folgerung.

In Tabelle 5 sind die bisher nach der Gleichung (5) bzw. (6) ausgewerteten Polarisationswerte angegeben. Es fällt auf, dass bei der Assoziation in den meisten Fällen nicht nur das Massenwirkungsgesetz gilt, sondern dass ferner die assoziierten Moleküle fast unpolar sind. Ich glaube, dass dies der erste experimentelle quantitative Beweis für die DEBYEsche Anschauung über Dipolassoziation ist. Es ist ferner sehr bemerkenswert, dass Nitrobenzol nicht einen dipollosen Zweierkomplex, sondern einen Dreierkomplex bildet. Aus dem Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstante lässt sich die Assoziationswärme ausrechnen. Es wird hierüber a. a. O. berichtet werden. Für die Assoziation von Alkoholmolekülen lässt sich leider bisher keine einfache Beziehung finden.

[1]) J. W. WILLIAMS und E. F. OGG, J. Am. chem. Soc. **50**, 94. 1928.

Tabelle 5.

Lösungsmittel	Dipolmoment des Lösungsmittels	Lösungsmittel	Assoziationstyp	Gleichgewichtskonstante K	Dipolmoment des assoziierten Moleküls	Messtemperatur in Grad	Autor
Chlorbenzol	1·55	C_6H_6	zweifach	0·140	0	?	Rolinski
„	1·55	C_6H_6	„	0·095	0	25	Williams u. Mitarbeiter
„	1·55	CS_2	„	0·122	0	25	
„	1·55	C_6H_{14}	?	?	?	25	
Methylacetat	1·67	CCl_4	zweifach	0·139	0	25	
Äthylacetat	1·74	CCl_4	„	0·133	0	25	
„	1·74	C_6H_6	„	0·140	0	25	Smyth und Mitarbeiter
Chloroform	1·05	CCl_4	„	0·0253	0	25	Williams u. Mitarbeiter
„	1·05	C_6H_6	„	0·128	1·25	25	
Nitrobenzol	3·90	C_6H_6	dreifach	0·685	0	25	Lange
„	3·90	CS_2	„	1·06	0	25	Williams u. Mitarbeiter
„	3·90	C_6H_{14}	„	0·505	0	25	

4. Zusammenfassung.

1. Unter Zugrundelegung der Vorstellung, dass bei der Assoziation ein stöchiometrisch wohldefinierter Zweier- bzw. Dreierkomplex entsteht, und dass bei solcher Assoziation das Massenwirkungsgesetz gilt, wird eine einfache Beziehung zwischen Orientierungspolarisation von einfachen bzw. assoziierten Molekülen, und der Konzentration der Lösung abgeleitet und die Gleichgewichtskonstante berechnet.

2. Diese Beziehung wurde an experimentellen Ergebnissen von Rolinski, Williams und Lange für Chlorbenzol, Chloroform, Äthyl- bzw. Methylacetat und Nitrobenzol in unpolaren Flüssigkeiten geprüft und gefunden, dass die Beziehung in den meisten Fällen von verdünnten Lösungen ab bis zu hoch konzentrierten Lösungen gilt.

3. Chlorbenzol, Äthyl- bzw. Methylacetat und Chloroform bilden fast immer dipollose Zweierkomplexe, während bei der Assoziation von Nitrobenzol ein dipolloser Dreierkomplex entsteht. Es scheint, dass Chloroform in Benzol zu einem polaren Zweierkomplex assoziiert.

Autorenregister von Band 24.

v. Baumbach und Wagner, Die elektrische Leitfähigkeit von Nickeloxyd 59.

Beutler und Levi, Berechnung der Dissoziationswärmen von gasförmigem KCl, KBr, KJ, $NaCl$, $NaBr$, NaJ und LiJ in die Atome aus thermischen und optischen Daten. (Anhang: Die Verdampfungswärme des Kaliums und des Lithiums) 263.

de Boer und Lehr, Adsorption von Wasserstoffatomen und Jod an CaF_2 98.

Bredig, v. Hirsch und Wüst, Über die Refraktion und Dispersion dampfförmiger Mercurihalogenide im sichtbaren Gebiet. 3. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Gasen und Dämpfen 177.

— und Koch, Über die Refraktion und Dispersion von dampfförmigem Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid im sichtbaren Gebiet. 4. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Gasen und Dämpfen 187.

Büssem, Günther und Tubin, Die Struktur des Thallorhodanids und des Kaliumrhodanids 1.

Cheng, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung XXIX. Die Raman-Spektren der Halogenessigsäureester 293.

Chodakow, Die elektrostatische Theorie der Ionengleichgewichte. Mitteilung 1. Das chemische Gleichgewicht in wässeriger Lösung als elektrostatisches Problem 35.

Clusius und Perlick, Die Unstetigkeit im thermischen und calorischen Verhalten des Methans bei 24·4° abs. als Phasenumwandlung zweiter Ordnung 313.

Cohen und te Boekhorst, Die vermeintliche Allotropie des flüssigen Nitrobenzols 241.

Dünwald und Wagner, Methodik der Messung von Diffusionsgeschwindigkeiten bei Lösungsvorgängen von Gasen in festen Phasen 53.

Fajans, Über Refraktion und Dispersion von Gasen und Dämpfen. 1. Mitteilung: Allgemeine Einführung 103.

Glissmann und Schumacher, Das Spektrum des Fluoroxyds F_2O 328.

Goldschmidt und Hölemann, Über die Refraktion und Dispersion der dampfförmigen Stannohalogenide im sichtbaren Gebiet. 7. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Gasen und Dämpfen 210.

Hölemann und Goldschmidt, Über die Refraktion und Dispersion einiger dampfförmiger Halogenide von Elementen der vierten Gruppe des periodischen Systems im sichtbaren Gebiet. 6. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Gasen und Dämpfen 199.

Joos und Schnetzler, Das Linienspektrum des Chromoxyds und die Absorptionsspektren der Chromgläser 389.

Koch und Kohner, Über die Refraktion und Dispersion von dampfförmigem Aluminiumjodid im sichtbaren Gebiet. 5. Mitteilung über Refraktion und Dispersion an Gasen und Dämpfen 194.

Kohlrausch und Köppl, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung XXX. Die Raman-Spektren von aliphatischen Ketonen und Aldehyden 370.

Kuhn und Bein, Die Frage nach der absoluten Konfiguration optisch aktiver Verbindungen 335.

Sachsse, Para-Orthowasserstoffumwandlung durch Katalyse der Ionen der Eisengruppe. Ein Beitrag zur Frage der Konzentrationsabhängigkeit des magnetischen Ionenmomentes 429.

Sakurada, Die Grösse des Dipolmomentes der assoziierten Moleküle und die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der Assoziation 437.

Schulze, Die Kristallstruktur von BPO_4 und $BAsO_4$ 215.

Schoppe, Über Polarisierbarkeit und Molrefraktionen der Alkaliionen 259.

Schwab und Brennecke, Zur Kinetik der katalytischen Hydrierung 393.

Stelling, Röntgenspektroskopische Studien von komplexchemischen Strukturproblemen. IV. 282.

— Untersuchungen über die K-Röntgenabsorptionsspektren von stereo-isomeren Verbindungen II. XIV. Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und K-Röntgenabsorptionsspektren 407.

Trzebiatowski, Über Verfestigungserscheinungen an gepressten Metallpulvern 75.

— Zur Frage der elektrischen Leitfähigkeit synthetischer Metallkörper 87.

Tubandt und Reinhold, Über die Elektrizitätsleitung in festem Silbersulfid, -selenid und -tellurid 22.

Weber und Savič, Die Auslöschung der Fluorescenz durch organische Verbindungen 68.

Wüst und Reindel, Refraktion und Dispersion von Luft, Schwefelwasserstoff und Wasserdampf im sichtbaren Gebiet. 2. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Gasen und Dämpfen 155.

Sachregister zu Band 19–24.

Jahreszahlen.

1932: Band 19. 1933: Band 20 bis 23. 1934: Band 24.

Absorption: siehe Lichtabsorption.
Acetylen: Photopolymerisation (*Kemula, Mrazek*). **23**, 358.
Additionsreaktion: Einfluss von Substituenten auf Aktivierungswärme (*Hertel, Dressel*). **23**, 281.
Adsorbierter Zustand: Spektrum (*Chilton, Rabinowitsch*). **19**, 107.
Adsorption: *Cs* an CaF_2 (*de Boer, Dippel*). **21**, 278.
— *H*-Atome und Jod an CaF_2 (*de Boer, Lehr*). **24**, 98.
— N_2—*Ar*-Gemische (*Damköhler*). **23**, 69.
— Nitrophenol und Jod an CaF_2 (*Suhrmann, Breyer*). **20**, 17.
— siehe auch Sorption.
Adsorptions-Isotherme: binärer Gasgemische (*Damköhler*). **23**, 58.
Adsorptionsschicht: monomolekulare (*Fuchs*). **21**, 235.
Adsorptionswärme: Edelgase und CO_2 an Ionenkristallen (*Lenel*). **23**, 379.
Äthan: Innere Rotationswärme (*Bach, Bonhoeffer*). **23**, 256.
— Molwärme und Normalschwingungen (*Eucken, Parts*). **20**, 184.
Äther, aliphatische: Zersetzung durch heterogene Katalyse (*Marx*). **23**, 33.
Äthyl: Isolierung der freien Radikals (*Horn, Polanyi, Style*). **23**, 291.
Äthylbromid: Reaktion mit *Na*-Dampf (*Horn, Polanyi, Style*). **23**, 291.
Äthylen: Katalytische Hydrierung (*Tauber*). **19**, 97.
— Molwärme und Normalschwingungen (*Eucken, Parts*). **20**, 184.
Äthylenoxyd-Abkömmlinge: Dipolmoment (*Bergmann, Schütz*). **19**, 395.
Aktive Oxyde: *BeO* (*Fricke, Lüke*). **23**, 319, 330.
— — *ZnO* (*Hüttig, Meller, Lehmann*). **19**, 1, 420. **21**, 382.
Aktivierungs-Energie: Dehydrierung des Cyclohexans (*Balandin*). **19**, 451.
— Einfluss von Substituenten (*Hertel, Dressel*). **23**, 281.
Aldehyde: Raman-Spektrum, aliphatischer — (*Kohlrausch, Köppl*). **24**, 370.
— Ultraviolett-Absorption (*Conrad-Billroth*). **23**, 315.
Alkaliferrite (*Hilpert, Lindner*). **22**, 395.
Alkalihalogenide: Überführungszahlen der festen (*Jost, Schweitzer*). **20**, 118.
Alkali-Ionen: Polarisierbarkeit und Molrefraktion (*Schoppe*). **24**, 259.
Alkaloide: der Chinolingruppe, Extinktionskurven (*Manta*). **22**, 465.
Allotropie: flüssiges $C_6H_5 \cdot NO_2$ (*Cohen, te Boekhorst*). **24**, 241.
Aluminiumchlorid, -bromid, -jodid: Refraktion und Dispersion des Dampfes (*Bredig, Koch, Kohner*). **24**, 187, 194.
Ameisensäure-ester: Raman-Spektrum (*Kohlrausch, Pongratz*). **22**, 373.
Aminosäuren: Dielektrizitätskonstanten (*Frankenthal*) **19**, 328. **21**, 310.
Anisotropie: Magnet. — von trans-Dinitro-tetrammin-cobalti-chlorid (*Strock*). **23**, 235.

Anlaufvorgang: Theorie (*C. Wagner*). **21**, 25.
Apparat: siehe Gerät.
Argon: Adsorption im Gemisch mit N_2 (*Damköhler*). **23**, 69.
— Wirkung auf N_2O-Zerfall (*Volmer, Froehlich*). **19**, 89.
Aromatische Körper: siehe Benzolabkömmlinge.
*Arrhenius*sche Gleichung: Logarithmische Beziehung zwischen Konstanten (*Balandin*). **19**, 451.
Arsenige Säure: Absorptions-Spektren und Dissoziationskonstante (*Goldfinger, v. Schweinitz*). **19**, 219.
Assoziation: Gültigkeit des Massenwirkungs-Gesetzes (*Sakurada*). **24**, 437.
— H_2O (*Surmann, Breyer*). **20**, 17. **23**, 193.
Assoziierte Moleküle: Dipolmoment (*Sakurada*). **24**, 437.
Atome: Deformation in Legierungen (*Zintl, Neumayr*). **20**, 272.
Atomradius: Metalle in Legierungen (*Zintl, Brauer*). **20**, 245.
Atomgewichte: Bericht. **21**, 156.
Autoxydation: As_2O_3 (*Goldfinger, v. Schweinitz*). **19**, 219.
— Dithionsäure (*Goldfinger, v. Schweinitz*). **22**, 117.
— Sulfit (*Goldfinger, v. Schweinitz*). **22**, 241.

Bandenverschiebung: durch Substituenten des Benzols (*Conrad-Billroth*). **20**, 227.
Benzol: Photobromierung (*Rabinowitsch*). **19**, 190.
Benzol-Abkömmlinge: Dipolmoment (*Poltz*). **20**, 351.
— Dipolmoment solcher mit frei drehbaren Substituenten (*Williams, Donle*). **20**, 175, 182.
— Lichtabsorption (*Conrad-Billroth*). **20**, 222, 227.
— Ultraviolette Absorption (*Klingstedt*) **20**, 125 — (*K. L. Wolf, Strasser*) **21**, 389.
Berylliumoxyd: Energiegehalt, Teilchengrösse, Gitter, Elektronen-Interferenz des aktiven (*Fricke, Lüke*). **23**, 319, 330.
Bindungsart: binärer *Mg*-Verbindungen (*Zintl, Husemann*). **21**, 138.
— Halogenwasserstoffe (*Bartholomé*). **23**, 131.
— organische Molekularverbindungen (*Briegleb, Schachowskoy*). **19**, 255.
Bindungsmoment: und Dipolmoment (*Fuchs, Donle*). **22**, 1.
Bindungswärme: organische Molekülverbindungen (*Briegleb, Schachowskoy*). **19**, 255.
Blei: Diffusion von Metallen in (*Seith, Keil*). **22**, 350.
Bleiferrit (*Hilpert, Lindner*). **22**, 395.
Borarsenat: Kristallstruktur (*Schulze*). **24**, 215.
Boride der seltenen Erden: Magnetismus (*Klemm, Schüth, v. Stackelberg*). **19**, 321.
Boride MeB_6: Kristallstruktur (*v. Stackelberg, Neumann*) **19**, 314 — (*Laves*) **22**, 114.
Borphosphat: Kristallstruktur (*Schulze*). **24**, 215.
Brom: Photobromierung von C_6H_6 (*Rabinowitsch*). **19**, 190.
Brechungsindex: Interferometrische Messung (*Geffcken, Kruis*). **23**, 175.
— siehe Refraktion.

Cadmium-hexammin-ion: Wirkungsradius (*Bödtker-Næss, Hassel*). **22**, 471.
Cadmiumjodid: Kristallstruktur (*Hassel*). **22**, 333.
Cadmiumoxyd: Leitfähigkeit (*v. Baumbach, C. Wagner*). **22**, 199.
Cadmiumsulfid: Mischkristalle mit *MnS* (*Schnaase*). **20**, 89.

Caesium: Adsorption an CaF_2 (*de Boer, Dippel*). **21**, 278.
— Dampfdruck (*de Boer, Dippel*). **21**, 273.
Caesiumchlorid: *NaCl*-Gitter (*G. Wagner, Lippert*). **21**, 471.
Calciumfluorid: Adsorption von *Cs* (*de Boer, Dippel*). **21**, 278.
— — von *H*-Atomen (*de Boer, Lehr*). **22**, 423.
— — von *H*-Atomen und Jod (*de Boer, Lehr*). **24**, 98.
— — von Nitrophenol und Jod (*de Boer*). **20**, 11.
Calcium-hexammin-ion: Wirkungsradius (*Bödtker-Næss, Hassel*). **22**, 471.
Calciumjodid: wasserfrei, Kristallstruktur (*Blum*). **22**, 298.
Calorimetrie: im Temperatur-Gebiet des flüssigen *He* (*Mendelssohn, Closs*). **19**, 291.
Carbide: Ni_3C und seine Stellung in der Carbid-Reihe *Sc—Ni* (*Jacobson, Westgren*). **20**, 361.
Carbonate: Kinetik der Bildung und Zersetzung (*Zawadzki, Bretsznajder*). **22**, 79.
Cellulose: Partielle Umsetzung mit *NaOH* (*Schramek*). **20**, 209.
Celluloseabkömmlinge: Unscharfe Röntgen-Diagramme (*Trogus, Hess*). **21**, 7.
Cellulosefaser: Veränderung der Bausteine durch chemischen Prozess (*Schramek, Hess, Trogus*). **20**, 209. **21**, 349.
Cellulose-Reaktionen: Reversibilität der Gleichgewichte (*Trogus*). **22**, 134.
Chemische Konstitution und *K*-Röntgen-Absorptionsspektrum (*Stelling*). **23**, 338.
Chinolingruppe: Extinktionskurven (*Manta*). **22**, 465.
Chlor: Photochemische Reaktion mit H_2 (*Cremer, Curry, Polanyi*). **23**, 445.
— Photochemische Reaktion zwischen Cl_2, H_2, O_2 (*Bodenstein, Schenk*). **20**, 420.
Chlorameisensäure-ester: *Raman*-Spektrum (*Kohlrausch, Pongratz*). **22**, 373.
Chloralkyle: Reaktionsgeschwindigkeit mit *Na* (*v. Hartel, Meer, Polanyi*). **19**, 139.
Chlormonoxyd: Photochemischer Zerfall und Absorptions-Spektrum (*Schumacher, Townend*). **20**, 375.
Chloroform: Reaktion mit atomarem *H* (*Fromherz, Schneller*). **20**, 158.
Chlorverbindungen: *K*-Röntgen-Absorptionsspektrum (*Stelling*). **19**, 462.
Chromglas: Absorptions-Spektrum (*Joos, Schnetzler*). **24**, 389.
Chrom-Komplexsalze: Absorptions-Spektrum (*Joos, Schnetzler*). **20**, 1.
Chromoisomerie: Röntgenographische Untersuchung (*Hertel, Römer*). **19**, 228.
Chromoxychlorid: Lichtabsorption und photochemische Zersetzung des Dampfes (*Kronig, Schaafsma, Peerlkamp*). **22**, 323.
Chromoxyd: Linienspektrum (*Joos, Schnetzler*). **24**, 389.
Cyanhalogenide: Reaktion mit Natriumdampf (*Curry, Polanyi*). **20**, 276.
Cyclohexan-Abkömmlinge: Dipolmoment (*Hassel, Naeshagen*). **19**, 434.
Cyclohexan: Dehydrierung an *Ni* (*Balandin*). **19**, 451.

Dämpfe: Refraktion und Dispersion (*Fajans, Wüst, Reindel, Bredig, v. Hirsch, Koch, Kohner, Hölemann, H. Goldschmidt*). **24**, 103, 155, 177, 187, 194, 199.
Dampfdruck: *Cs* (*de Boer, Dippel*). **21**, 273.
Deformation der Atome: in Legierungen (*Zintl, Neumayr*). **20**, 272.
Dehydrierung: Cyclohexan an *Ni* (*Balandin*). **19**, 451.
α-Dextrin: Modifikationen (*Hess, Trogus, Ulmann*). **21**, 1.
Diacetylen: Ultrarot-Spektrum (*Bartholomé*). **23**, 152.
Dichte: Präzisionsmessung durch Differential-Auftriebmethode (*Geffcken, Beckmann, Kruis*). **20**, 398.

Dielektrizitätskonstante: Aminosäure und Polypeptide in wässeriger Lösung (*Frankenthal*). **19**, 328. **21**, 310.
— Bestimmung an Pulvern (*Højendahl*). **20**, 54.
Diffusion: in *Au—Pb*- und *Ag—Pb*-Legierungen (*Seith, Keil*). **22**, 350.
— Messung bei Lösung von Gas in festen Phasen (*Dünwald, Wagner*). **24**, 53.
— Metalle in *Au* und *Ag* (*Jost*). **21**, 158.
— siehe auch Selbstdiffusion.
Dipolmoment: Äthylenoxyd-Abkömmlinge (*Bergmann, Schütz*). **19**, 395.
— Anwendung der Daten (*Smallwood*). **19**, 242.
— assoziierte Moleküle (*Sakurada*). **24**, 437.
— Benzolabkömmlinge (*Poltz*). **20**, 351.
— Benzolabkömmlinge mit frei drehbaren Substituenten (*Williams, Donle*). **20**, 175, 182.
— Cyclohexan-Abkömmlinge (*Hassel, Næshagen*). **19**, 434.
— H_2O_2 (*Theilacker*). **20**, 142.
— kumuliert ungesättigte Systeme (*Bergmann, Schütz*). **19**, 389.
— Methode der Molekularstrahlen (*Estermann, Wohlwill*). **20**, 195.
— und Assoziation (*Berger*). **22**, 283.
— Organoverbindungen (*Bergmann, Schütz*). **19**, 401.
— und Bau organischer Verbindungen (*Weissberger, Sängewald*). **20**, 145.
— und Lösungsmittel (*Fuchs, Donle*). **22**, 1.
Dispersion: Dampfförmiges $AlCl_3$, $AlBr_3$, AlJ_3 (*Koch, Kohner*). **24**, 187, 194.
— Dampfförmige Mercurihalogenide (*Bredig, v. Hirsch, Wüst*). **24**, 177.
— Halogenide der 4. Gruppe, Stannohalogenide (*H. Goldschmidt, Hölemann*). **24**, 199, 210.
— Darstellung des Verlaufs (*Wulff*). **21**, 368.
— H_2S (*Wüst, Reindel*). **24**, 155.
— KCl (*Wulff*). **21**, 353.
— Luft (*Wüst, Reindel*). **24**, 155.
— Wasserdampf (*Wüst, Reindel*). **24**, 155.
Dissoziation: Gase bei hoher Temperatur (*Wohl, Magat*). **19**, 117.
Dissoziations-Energie: Halogenabkömmlinge des CH_4 (*Iredale*). **20**, 340.
Dissoziationskonstante: As_2O_3 (*Goldfinger, v. Schweinitz*). **19**, 219.
Dissoziationswärme: KCl, KBr, KJ, $NaCl$, $NaBr$, NaJ, LiJ (*Beutler, Levi*). **24**, 263.
Dithionsäure: Kinetik der Zersetzung (*Goldfinger, v. Schweinitz*). **22**, 117.
Draht: Wärmeabgabe und Temperatur-Verteilung eines elektrischen erhitzten (*Farkas, Rowley*). **22**, 335.
Drehbarkeit: im Gitter des Monosilans (*Clusius*). **23**, 213.
Drehkristall-Kamera: Selbstindizierende (*Sauter*). **23**, 370.
*Drude*sche Theorie: der optischen Aktivität (*Kuhn*). **20**, 325.

Edelgase: Adsorptionswärme an Ionenkristallen (*Lenel*). **23**, 379.
Eigenschwingungen von Kettenmolekülen (*Krocsák, Schay*). **19**, 344. **20**, 217.
Einbasische organische Säuren: *Raman*-Spektrum (*Kohlrausch, Köppl, Pongratz*). **21**, 242.
Eisen: Röntgen-Untersuchungen des Systems *Fe—Se* (*Hägg, Kindström*). **22**, 453.
— -Gruppe: Katalyse von H_2-para → ortho durch Ionen der (*Sachsse*). **24**, 429.

Eisen-(2)-hexammin-ion: Wirkungsradius (*Bödtker-Næss, Hassel*). **22**, 471.
Elektrisches Moment: siehe Dipolmoment.
Elekrolyte: siehe Lösungen, wässerige, Salze.
Elektronen-Affinität: Spektroskopische Bestimmung (*Kuhn*). **19**, 217.
Elektronenbeugung *BeO* (*Fricke, Lüke*) **23**, 330 — SF_6, SeF_6, TeF_6 (*Braune, Knoke*) **21**, 297.
Elektronenkonfiguration in metallischen Phasen (*Dehlinger*). **22**, 45.
Elektronenleitung: polarer Verbindungen (*C. Wagner*). **22**, 181.
Elektronenübergänge: Schwingungsstruktur (*Herzberg, Teller*). **21**, 410.
Energieaustausch an Grenzfläche $Pt\,|\,H_2$ (*Rowley, Bonhoeffer*). **21**, 84.
Energiegehalt: Aktives *BeO* (*Fricke, Lüke*). **23**, 319.
Erdalkali-Ferrite (*Hilpert, Lindner*). **22**, 395.
Erdgas: *He*-Gehalt (*v. Angerer, Funk*). **20**, 368.
Essigsäure-Ester, halogenierte: *Raman*-Spektren (*Cheng*). **24**, 293.
Extinktion: siehe Lichtabsorption.

Farbstofflösungen: Sorption an $ZnCO_3$, ZnC_2O_4 (*Meller, Hüttig*). **21**, 382.
— Cellulose (*Hess, Trogus*). **21**, 349.
— Glucomannan (*Sakurada, Hutino*). **21**, 18.
Faserdiagramm: als quantitativer Masstab für chemische Veränderung (*Schramek*). **20**, 209.
Fehlordnung in *CuO* (*Dünwald, C. Wagner*). **22**, 212.
— in polaren Verbindungen (*C. Wagner*). **22**, 181.
Fettsaure Salze: Änderungen im Gefüge langkettiger — — an den Schmelzpunkten von Stammsubstanzen (*Thiessen, Ehrlich*). **19**, 299.
Feinbau: Quaterphenyl und Triphenylbenzol (*Hertel, Römer*). **23**, 226.
— Trinitrobenzol-Abkömmlinge (*Hertel, Römer*). **22**, 267.
— siehe Gitterbau, Kristallstruktur.
Ferrite: Gruppe der Alkali-, Erdalkali- und Bleiferrite (*Hilpert, Lindner*). **23**, 395.
Festkörper: Berechnung des spezifischen Wärme (*Honnefelder*). **21**, 53.
— Lösung von Gasen (*Dünwald, Wagner*). **24**, 53.
Fettsäure-ester: *Raman*-Spektren (*Kohlrausch, Köppl, Pongratz*). **22**, 359.
Flüssigkeiten: Verhältnis $\frac{\lambda_m}{\sigma_m}$ (*Kaischew, Krastanow*). **23**, 158.
Fluorescenz: gasförmigen Formaldehyds (*Gradstein*). **22**, 384.
— Löschung durch organische Stoffe (*Eisenbrand*) **22**, 145 — (*Weber, Savić*) **24**, 68.
— Theorie der Löschung (*Weber*). **19**, 22.
Fluoroxyd F_2O: Spektrum (*Glissmann, Schumacher*). **24**, 328.
Fluorwasserstoff: Spezifische Wärme, Schmelzpunkt, Schmelzwärme (*Dahmlos, Jung*). **21**, 317.
Flusspat-Typus: Wirkungsradien in Kristallen des (*Bödtker-Næss, Hassel*). **22**, 471.
Formaldehyd: Fluorescenz des gasförmigen (*Gradstein*). **22**, 384.
Fremdgase und N_2O-Zerfall (*Volmer, Froehlich*) **19**, 89 — (*Bogdan*) **21**, 257.

Gitterbau: binärer *Mg*-Verbindungen (*Zintl, Husemann*). **21**, 138.
Gadoliniumsulfat: Verhalten bei tiefer Temperatur (*Kürti*). **20**, 305.
Gase: Lösungsvorgang in festen Phasen (*Dünwald, C. Wagner*). **24**, 53.

Gase: Refraktion und Dispersion (*Fajans, Wüst, Reindel, Bredig, v. Hirsch, Koch, Kohner, Hölemann, H. Goldschmidt*). **24**, 103, 155, 177, 187, 194, 199, 210.
— Spezifische Wärme und Dissoziation bei hoher Temperatur (*Wohl, Magat*). **19**, 117.
Gasgemische: Adsorptions-Isotherme binärer (*Damköhler*). **23**, 58.
Gerät für Röntgen-Untersuchung (*Schmid, Sauter*). **23**, 347, 370.
Gitter: Freie Drehbarkeit im — des Monosilans (*Clusius*). **23**, 213.
— *NaIn* (*Zintl, Neumayr*). **20**, 272.
— Polyäthylenoxyd (*Sauter*). **21**, 161.
— siehe Kristallstruktur.
Gitterdurchbildung: Aktives *BeO* (*Fricke, Lüke*). **23**, 319.
Gitterenergie von Kristallen (*Kapustinsky, Weselowsky*). **22**, 257, 261.
Glas: Atomarer *H* an (*de Boer, Lehr*). **22**, 423.
Gleichgewicht in wässeriger Lösung als elektrostatisches Problem (*Chodakow*). **24**, 35.
— Reversibilität bei Cellulose-Reaktionen (*Trogus*). **22**, 134.
— scheinbare (*Zawadski, Bretsznajder*). **22**, 60.
Gleichgewichtsdruck: Abweichungen von Konstanz (*Zawadski, Bretsznajder*). **22**, 60.
Glucomannan: Faserdiagramm (*Sakurada, Hutino*). **21**, 18.
Gold: Diffusion in Blei (*Seith, Keil*). **22**, 350.
— Diffusion von Metallen in (*Jost*). **21**, 158.
Grenzfläche $Pt \mid H_2$ (*Rowley, Bonhoeffer*). **21**, 84.

Halbleiter-Kombinationen: Thermoketten (*C. Wagner*). **22**, 195.
Halogenabkömmlinge des Methans: Ultraviolette Absorption und Dissoziations-Energie (*Iredale*). **20**, 340.
Halogene: Hochverdünnte Flamme mit *K* (*Krocsak, Schay*). **19**, 344.
Halogenessigsäure-Ester: *Raman*-Spektren (*Cheng*). **24**, 293.
Halogenide, anorganische: *Raman*-Spektrum (*Braune, Engelbrecht*). **19**, 303.
— des *CN*, Reaktion mit *Na* (*Curry, Polanyi*). **20**, 276.
— Kernabstände in $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2 (*Braune, Knoke*). **23**, 163.
— Refraktion und Dispersion von dampfförmigen des *Hg, Al, Sn* und Elementen der 4. Gruppe (*Bredig, v. Hirsch, Wüst, Koch, Kohner, Hölemann, H. Goldschmidt*). **24**, 177, 187, 194, 199, 210.
— Überführungszahlen der Alkali — (*Jost, Schweitzer*). **20**, 118.
Halogenwasserstoffe: Bindungscharakter (*Bartholomé*). **23**, 131.
— Ultrarote Grundschwingungs-Banden (*Bartholomé*). **23**, 131.
Hauptvalenzkette: Polyoxymethylene (*Sauter*). **21**, 186.
Helium: Einfluss auf N_2O-Zerfall (*Volmer, Froehlich*). **19**, 89.
— in Erdgas (*v. Angerer, Funk*). **20**, 368.
Homogene Katalyse: siehe Katalyse.
Heterogene Katalyse: siehe Katalyse.
Heterogene Reaktionen vom Typus $A_{fest} + B_{Gas} \rightleftarrows C_{fest}$ (*Zawadski, Bretsznajder*) **22**, 60, 79.
Hexammin-Kationen: Wirkungsradius (*Bödtker-Næss, Hassel*). **22**, 471.
Hochverdünnte Flamme: *K* mit Halogenen (*Krocsák, Schay*). **19**, 344.
Hydrierung: C_2H_4 (*Tauber*). **19**, 97.

Hydrierung: Kinetik (*Cheng*). **24**, 393.
— Styrol (*Cremer, Polanyi*). **19**, 443.
Hydroxylion: Einfluss auf Assoziation des H_2O (*Suhrmann, Breyer*). **23**, 193.

Indium-Natrium: Gitterbau (*Zintl, Neumayr*). **20**, 272.
Inhibitoren bei Verküpung (*Baur*). **22**, 231.
Interferometer: Messung des Brechungsindexes verdünnter Lösungen (*Geffcken, Kruis*) **23**, 175 — (*Brodsky, Filippowa*) **23**, 399.
Interferenz: siehe Elektronenbeugung.
Ionengleichgewicht: Elektrostatische Theorie (*Chodakow*). **24**, 35.
Ionen: siehe Alkali-, Eisengruppe, paramagnetische.
Ionenkristalle: Adsorptionswärme von Edelgasen und CO_2 (*Lenel*). **23**, 379.
Ionenleitung in polaren Verbindungen (*C. Wagner*). **22**, 181.
Iridium-Platin: Zerfall von N_2O (*Lüke, Fricke*). **20**, 357.
Isotopen: Photochemische Trennung (*Kuhn, Martin*). **21**, 93.
Isomerie: siehe Chromo-, Stereo-, Strukturisomerie.

Jod: Adsorption an CaF_2 (*de Boer, Lehr*). **20**, 11. **24**, 98.
— Änderung der Lichtabsorption durch Bindung (*de Boer, Custers*). **21**, 208.
— Spektrum im adsorbierten Zustand (*Chilton, Rabinowitsch*). **19**, 107.

Kalium: Hochverdünnte Flamme mit Halogenen (*Krocsák, Schay*). **19**, 344.
— Verdampfungswärme (*Beutler, Levi*). **24**, 263.
Kaliumbromid: Dissoziationswärme (*Beutler, Levi*). **24**, 263.
— Refraktion (*Brodsky, Scherschewer*). **23**, 412.
Kaliumchlorid: Breite des Absorptionsstreifens und Dispersion (*Wulff*). **21**, 353.
— Dissoziationswärme (*Beutler, Levi*). **24**, 263.
— Refraktion (*Brodsky, Scherschewer*). **23**, 412.
Kaliumjodid: Dissoziationswärme (*Beutler, Levi*). **24**, 263.
Kaliumnitrat: Refraktion (*Brodsky, Scherschewer*). **23**, 412.
Kaliumrhodanid: Kristallstruktur (*Büssem, Günther, Tubin*). **24**, 1.
Katalyse, heterogene: Dehydrierung von Cyclohexan an *Ni* (*Balandin*). **19**, 451.
— — Hydrierung (*Cheng*). **24**, 393.
— — — von C_2H_4 (*Tauber*). **19**, 97.
— — — von Styrol (*Cremer, Polanyi*). **19**, 443.
— — Para-H_2-Umwandlung (*Bonhoeffer, Farkas, Rummel*). **21**, 225.
— — Tunneltheorie (*Cremer, Polanyi*). **19**, 443.
— — Zerfall von N_2O an *Pt* und *Pt—Ir* (*Lüke, Fricke*). **20**, 357.
— — Zersetzung aliphatischer Äther (*Marx*). **23**, 33.
— homogene: H_2 para → ortho durch Ionen der *Fe*-Gruppe (*Sachsse*). **24**, 429.
— — — durch paramagnetische Moleküle (*Farkas, Sachsse*). **23**, 1, 19.
— — N_2O (*Volmer, Bogdan*). **21**, 257.
Kernabstand: HgJ_2, $HgBr_2$, $HgCl_2$ (*Braune, Knoke*). **23**, 163.
Ketone: *Raman*-Spektrum aliphatische (*Kohlrausch, Köppl*). **24**, 370.
Kettenmoleküle: Eigenschwingungen (*Bartholomé, Teller*) **19**, 366 — (*Kohlrausch*) **20**, 217.

Kinetik: Carbonatbildung und Zersetzung (*Zawadski, Bretsznajder*). **22**, 79.
— Chloralkyle + *Na* (*Hartel, Meer, Polanyi*). **19**, 139.
— $H_2 + N_2O$ an *Pt* (*Cassel, Glückauf*). **19**, 47.
— Katalytische Hydrierung (*Cheng*). **24**, 393.
— N_2O-Zerfall (*Volmer, Froehlich*) **19**, 95, 89 — (*Schwab, Eberle*) **19**, 102.
— Zersetzung der Dithionsäure (*Goldfinger, v. Schweinitz*). **22**, 117.
— $ZnCO_3 \rightarrow ZnO + CO_2$ (*Hüttig, Meller, Lehmann*). **19**, 1.
— siehe Katalyse, Photochemie, Reaktionsgeschwindigkeit.
Kobalt-(2)-hexammin-ion: Wirkungsradius (*Bödtker-Næss, Hassel*). **22**, 471.
Kobalt-Verbindungen: Magnetische Anisotropie von $1\,6\left[\begin{matrix}(NO_2)_2\\ Co(NH_3)_4\end{matrix}\right]Cl$ (*Strock*). **23**, 235.
Kohlendioxyd: Adsorptionswärme an Ionenkristallen (*Lenel*). **23**, 379.
— *Raman*-Spektrum (*Langseth, Nielsen*). **19**, 427.
— *Raman*- und *UR*-Spektrum (*Langseth, Nielsen*). **19**, 35.
Komplexchemische Strukturprobleme (*Stelling*). **24**, 282.
Komplexe, anorganische: *Raman*-Linien (*Hansen-Damaschun*). **22**, 97.
Komplexe Salze: Zuordnung der Absorptions-Banden (*Samuel, Abdul Hafiz Khan, Nazir Ahmad*). **22**, 431.
Konfiguration: Optisch aktive Verbindungen (*Kuhn, Bein*). **24**, 335.
Koordinative Bindung: Theorie (*Samuel, Abdul Hafiz Khan, Nazis Ahmad*). **22**, 431.
Konstitution: siehe Chemische.
Kristalle: Gitterenergie (*Kapustinsky*). **22**, 257.
— Gitterenergie und Kreisprozess (*Kapustinsky, Weselowsky*). **22**, 261.
— Refraktion und Dispersion (*Wulff*). **21**, 353, 368.
— Röntgen-Untersuchung mikroskopischer — (*Kratky, Eckling*). **19**, 278.
— Verhältnis $\frac{\lambda_m}{\sigma_m}$ (*Kaischew, Krastanow*). **23**, 158.
— Verhalten fettsaurer Salze am Schmelzpunkt der Stammsubstanz (*Thiessen, Ehrlich*). **19**, 299.
Kristallstruktur: $AgReO_4$ (*Buschendorf*). **20**, 237.
— Boride (*Laves*). **22**, 114.
— Boride MeB_6 (*v. Stackelberg, Neumann*). **19**, 314.
— BPO_4, $BAsO_4$ (*Schulze*). **24**, 215.
— CdJ_2 (*Hassel*). **22**, 333.
— $LiOH$ (*Ernst*). **20**, 65.
— MgJ_2 und CaJ_2, wasserfrei (*Blum*). **22**, 298.
— Manganosulfide und Mischkristalle mit ZnS, CdS (*Schnaase*). **20**, 89.
— Molekülverbindungen (*Hertel, Römer*). **22**, 280.
— $NaIn$ (*Zintl, Neumayr*). **20**, 272.
— Nitride und Phosphide zweiwertiger Metalle (*v. Stackelberg, Paulus*). **22**, 305.
— Quaterphenyl- und Triphenylbenzol (*Hertel, Römer*). **23**, 226.
— System *Fe—Se* (*Hägg, Kindström*). **22**, 453.
— Terphenyl (*Hertel, Römer*). **21**, 292.
— Trinitrobenzolabkömmlinge (*Hertel, Römer*). **22**, 267.
— $TlSCN$ und $KSCN$ (*Büssem, Günther, Tubin*). **24**, 1.
— Troilit und Magnetkies (*Hägg, Sucksdorff*). **22**, 444.

Kristallstruktur: YVO_4 (*Broch*). **20**, 345.
Kumuliert ungesättigte Systeme: Dipolmomente (*Bergmann, Schütz*). **19**, 389.
Kupferoxyd: Leitfähigkeit (*v. Baumwald, Dünwald, C. Wagner*). **22**, 226.
Kupferoxydul: Fehlordnung und elektrische Eigenschaften (*Dünwald, C. Wagner*). **22**, 212.

Legierungen: Binäre *Mg*-Verbindungen (*Zintl, Husemann*). **21**, 138.
— Valenzelektronen-Regel und Atomradien (*Zintl, Brauer*). **20**, 245.
Leitfähigkeit, elektrische: Ag_2S (*C. Wagner*) **21**, 42; **23**, 469 — (*Jost* und *Rüter*) **21**, 48 — (*Tubandt, Reinhold*) **24**, 22.
— Ag_2Se, Ag_2Te (*Tubandt, Reinhold*). **24**, 22.
— Cu_2O (*Dünwald, C. Wagner*). **22**, 212.
— CuO (*v. Baumbach, Dünwald, C. Wagner*). **22**, 226.
— NiO (*v. Baumbach, C. Wagner*). **24**, 59.
— polare Verbindungen (*C. Wagner*). **22**, 181.
— Synthetische Metallkörper (*Trzebiatowski*). **24**, 87.
— CdO (*C. Wagner*). **22**, 191.
— ZnO (*C. Wagner*). **22**, 191.
Lichtabsorption: Alkaloide der Chinolin-Gruppe (*Manta*). **22**, 465.
— As_2O_3 (*Goldfinger* und *v. Schweinitz*). **19**, 219.
— Banden komplexer Salze (*Samuel, Abdul Hafiz Khan, Nazir Ahmad*). **22**, 431.
— Benzolabkömmlinge, *Cl*-Reihe (*Conrad-Billroth*). **19**, 76.
— *Cr*-Komplexsalze (*Joos, Schnetzler*). **20**, 1.
— Cr_2O_3 und Chromgläser (*Joos, Schnetzler*). **24**, 389.
— CrO_2Cl_2 (*Kronig, Schaafsma, Peerlkamp*). **22**, 323.
— F_2O (*Glissmann, Schumacher*). **24**, 328.
— Jod (*v. Baumbach, C. Wagner*). **21**, 208.
— Jod im adsorbierten Zustand (*Chilton, Rabinowitsch*). **19**, 107.
— KCl (*Wulff*). **21**, 353.
— Lösungen mit zwei absorbierten Komponenten (*Weber*). **19**, 30.
— Xylidine und Xylenole (*Conrad-Billroth*). **20**, 222.
— siehe auch Ultrarot, Ultraviolett.
Lithium: Verdampfungswärme (*Beutler, Levi*). **24**, 263.
Lithiumhydrid: Photochemie des festen (*Bach, Bonhoeffer*). **23**, 256.
Lithiumhydroxyd: Darstellung und Kristallstruktur (*Ernst*). **20**, 65.
Lithiumjodid: Dissoziationswärme (*Beutler, Levi*). **24**, 263.
Lösung, wässerige: Chemisches Gleichgewicht als elektrostatisches Problem (*Chodakow*). **24**, 35.
— — Dielektrizitätskonstanten (*Frankenthal*). **19**, 328.
— — Interferometrische Messung des Brechungsindexes (*Geffcken, Kruis*). **23**, 175.
— — Refraktion (*Geffcken, Beckmann, Kruis*) **20**, 398 — (*Brodsky, Filippowa*) **23**, 399 — (*Brodsky, Scherschewer*) **23**, 412 — (*Fajans, Geffcken*) **23**, 428.
— — *K*-Röntgen-Absorptionsspektrum von *Cl*-Verbindungen (*Stelling*). **19**, 462.
Lösungsmittel: Änderung durch gelöste Substanz (*Suhrmann, Breyer*). **20**, 17. **23**, 193.
— Einfluss auf Reaktions-Geschwindigkeit (*Buthmann*). **23**, 100.
— und Dipolmoment (*Fuchs, Donle*). **22**, 1.

Magnesium-hexammin-ion: Wirkungsradius (*Bödtker-Næss, Hassel*). **22**, 471.
Magnesiumjodid, wasserfrei: Kristallstruktur (*Blum*). **22**, 298.
Magnesium-Verbindungen: Bindungsart und Gitterbau binärer (*Zintl, Husemann*). **21**, 138.
Magnetisch: siehe paramagnetisch.
Magnetische Anisotropie: trans-Dinitro-tetrammin-cobalti-chlorid 1·6 (*Strock*). **23**, 235.
Magnetisches Verhalten: $Gd_2(SO_4)_3$ (*Kürti*). **20**, 305.
Magnetismus: Boride der seltenen Erden (*Klemm, Schüth, v. Stackelberg*). **19**, 321.
Magnetkies: Kristallstruktur (*Hägg, Sucksdorff*). **22**, 444.
Makromolekül-Gitter: Polyäthylenoxyd (*Sauter*). **21**, 161.
— Polyoxymethylene (*Sauter*). **21**, 186.
Malonsäure-mono-alkyl-Abkömmlinge: Photochemischer Prozess (*Coster, van der Ziel*). **20**, 385.
Mangan-hexammin-ion: Wirkungsradius (*Bödtker-Næss, Hassel*). **22**, 471.
Manganosulfid: Kristallstruktur (*Schnaase*). **20**, 89.
— Mischkristalle mit *ZnS*, *CdS* (*Schnaase*). **20**, 89.
Massenwirkungs-Gesetz bei Assoziation (*Sakurada*). **24**, 437.
Mehratomige Moleküle: Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge (*Herzberg, Teller*). **21**, 410.
Metalle: Atomradius unedler — in Legierungen (*Zintl, Brauer*). **20**, 245.
— Diffusion in *Au* und *Ag* (*Jost*). **21**, 158.
Metallische Phasen: Elektronen-Konfiguration (*Dehlinger*). **22**, 45.
Metallkörper: Leitfähigkeit synthetischer (*Trzebiatowski*). **24**, 87.
Metallkristalle: Wachstum und Metalldampf (*Straumanis*). **19**, 63.
Metalloxyde: Spaltende Wirkung auf N_2O (*Schwab, Staeger, v. Baumbach*). **21**, 65.
— siehe aktive Oxyde.
Metallpulver: Verfestigung (*Trzebiatowski*). **24**, 75.
Methan: Ultraviolett-Absorption und Dissoziations-Energie der Halogenabkk. (*Iredale*). **20**, 340.
— Unstetigkeit bei 20·4° abs. als Phasenumwandlung (*Clusius, Perlick*). **24**, 313.
Methanol: Sorption an $ZnCO_3$, ZnC_2O_4 (*Meller, Hüttig*). **21**, 382.
Methyl: Isolierung (*Horn, Polanyi, Style*). **23**, 291.
Methylbromid: Reaktion mit *Na*-Dampf (*Horn, Polanyi, Style*). **23**, 291.
Mikro-Röntgengoniometer (*Kratky, Eckling*). **19**, 278.
Mischphasen: Theorie der geordneten (*C. Wagner*). **22**, 181.
Molekül: Polarer Aufbau (*Briegleb*). **23**, 105.
Molekülspektren, diffuse (*Kronig, Schaafsma, Peerlkamp*). **22**, 323.
Molekültypen XY_6 und XY_5: *Raman*-Effekt (*Redlich, Kurz, Rosenfeld*). **19**, 231.
Molekülverbindungen: Bindungswärme und Bindungsart organischer (*Briegleb, Schachowskoy*). **19**, 255.
— Kristallstruktur eines neuen Typs (*Hertel, Römer*). **22**, 280.
Molekularstrahl: Methode zur Messung von Dipolmomenten (*Estermann, Wohlwill*). **20**, 195.
Molwärme C_2H_6, C_2H_4 (*Eucken, Parts*). **20**, 184.
— siehe auch spezifische Wärme.

Monoalkylmalonsäuren: Photochemischer Prozess (*Coster, van der Ziel*). **20**, 385.
Monomolekulare Absorptionsschicht: Theorie (*Fuchs*). **21**, 235.
Monosilan: Freie Drehbarkeit im Gitter (*Clusius*). **23**, 213.

Natrium: Reaktionen des Dampfes (*Meer, Polanyi*). **19**, 164.
— mit CH_3Br, C_2H_5Br (*Horn, Polanyi, Style*). **23**, 291.
— mit Chloralkylen (*Hertel, Meer, Polanyi*). **19**, 139.
— mit Cyanhalogeniden (*Curry, Polanyi*). **20**, 276.
Natriumbromid: Dissoziationswärme (*Beutler, Levi*). **24**, 263.
Natriumchlorid: Dissoziationswärme (*Beutler, Levi*). **24**, 263.
— Refraktion (*Brodsky, Scherschewer*). **23**, 412.
Natriumchlorid-Gitter *CsCl* (*G. Wagner, Lippert*). **21**, 471.
Natrium-Indium: Gitterbau (*Zintl, Neumayr*). **20**, 272.
Natriumjodid: Dissoziationswärme (*Beutler, Levi*). **24**, 263.
Nebenvalenz: Natur der Kräfte (*Briegleb*). **23**, 105.
Nickel, Dehydrierung von Cyclohexan (*Balandin*). **19**, 451.
Nickelcarbid und seine Stellung in der Carbidreihe *Sc—Ni* (*Jacobson, Westgren*). **20**, 361.
Nickel-(2)-hexammin-ion: Wirkungsradius (*G. Wagner, Lippert*). **22**, 471.
Nickeloxyd: Leitfähigkeit (*v. Baumbach, C. Wagner*). **24**, 59.
Nitride zweiwertiger Metalle: Kristallstruktur (*v. Stackelberg, Paulus*). **22**, 305.
o-Nitrobenzaldehyd: Umwandlung in *o*-Nitrosobenzoesäure (*Zimmer*). **23**, 239.
o-Nitrosobenzoesäure: Photochemische Bildung aus *o*-Nitrobenzaldehyd (*Zimmer*). **23**, 239.
Nitrobenzol: Allotropie (*Cohen, te Boekhorst*). **24**, 241.
— Verhalten in der Nähe des Schmelzpunkts (*Wellm*). **19**, 113.
Nitrophenol: Adsorption an CaF_2 (*de Boer*). **20**, 11.
Normalschwingung C_2H_6, C_2H_4 (*Eucken, Parts*). **20**, 184.

Optisch aktive Moleküle: Streumoment (*Kuhn, Bein*). **22**, 406.
Optisch aktive Verbindungen: Absolute Konfiguration (*Kuhn, Bein*). **24**, 335.
Optische Aktivität: *Drude*sche Theorie (*Kuhn*). **20**, 325.
Organisch-chemische Prozesse (*Meer, Polanyi*). **19**, 164.
Organische Kettenmoleküle: Eigenschwingungen (*Bartholomé, Teller*) **19**, 366 — (*Kohlrausch*) **20**, 217.
Organische Säuren: *Raman*-Spektrum einbasische (*Kohlrausch, Köppl, Pongratz*). **21**, 242.
Organische Verbindungen: Absorption im *Schumann-UV* (*Scheibe, Povenz, Linström*). **20**, 283.
— — Dipolmoment und Bau (*Weissberger, Sängewald*). **20**, 145.
— — Löschung der Fluorescenz (*Eisenbrand*). **22**, 145. (*Weber, Savić*). **24**, 68.
Organoverbindungen: Dipolmoment (*Bergmann, Schütz*). **19**, 401.
Ortho-Wasserstoff: siehe Wasserstoff.
Oxime: *Raman*-Spektrum (*Bonino, Manzoni-Ansidei*). **22**, 169.
Oxyde: siehe Aktive, Metalloxyde.
Ozon: Thermischer Zerfall (*Glissmann, Schumacher*). **21**, 323.

Paramagnetische Umwandlung: H_2para → ortho (*Farkas, Sachsse*). **23**, 1, 19. (*Wigner*). **23**, 28.
Parawasserstoff: siehe Wasserstoff.
Periodisches System (*Schwab, Staeger, v. Baumbach*). **21**, 65.
Perylen-Abkömmlinge: Ultraviolette Absorption (*Cheng, Conrad-Billroth*). **20**, 333.
Phasenumwandlung zweiter Ordnung: CH_4 bei 20·4° (*Clusius, Perlick*). **24**, 313.
Phosgen: Photochemische Zerlegung (*Almasy, Wagner-Jauregg*). **19**, 405.
Phosphide, zweiwertiger Metalle: Kristallstruktur (*v. Stackelberg, Paulus*). **22**, 305.
Photobromierung: Benzol (*Rabinowitsch*). **19**, 190.
Photochemie *LiH* (*Bach, Bonhoeffer*). **23**, 256.
Photochemische Kinetik der Reaktion zwischen Cl_2, H_2, O_2 (*Bodenstein, Schenk*). **20**, 420.
— Reaktionen $H_2 + Cl_2$ (*Kokotschaschwili*). **23**, 431.
— — in Lösungen (*Farkas*). **23**, 89.
— Trennung von Isotopen (*Kuhn, Martin*). **21**, 93.
— Umwandlung: *o*-Nitrobenzaldehyd → *o*-Nitrobenzoesäure (*Zimmer*). **23**, 239.
— Zersetzung CrO_2Cl_2 (*Kronig, Schaafsma, Peerlkamp*). **22**, 323.
Photochemischer Zerfall: Cl_2O (*Schumacher, Townend*). **20**, 375.
— — $COCl_2$ (*Almasy, Wagner-Jauregg*). **19**, 405.
Photodichroismus: Einfluss der Farbstoff-Konzentration (*Kemula*). **23**, 305.
Photopolymerisation: C_2H_2 (*Kemula, Mrazek*). **23**, 358.
Platin: Grenzfläche gegen H_2 (*Rowley, Bonhoeffer*). **21**, 84.
— $N_2O + H_2$ an *Pt* (*Cassel, Glückauf*). **19**, 47.
— Zerfall von N_2O (*Schwab, Eberle*). **19**, 102. (*Lüke, Fricke*). **20**, 357.
— -Iridium: Zerfall von N_2O (*Lüke, Fricke*). **20**, 357.
Polarer Aufbau der Moleküle (*Briegleb*). **23**, 105.
Polare Verbindungen: Ionen- und Elektronenleitung (*C. Wagner*). **22**, 181.
Polarisierbarkeit: Alkali-Ionen (*Schoppe*). **24**, 259.
Polyäthylenoxyd: Gitter (*Sauter*). **21**, 161.
Polymerisation: C_2H_2 (*Kemula, Mrazek*). **23**, 358.
Polyoxymethylene: Hauptvalenzkette (*Sauter*). **21**, 186.
Polypeptide: Dielektrizitätskonstanten (*Frankenthal*). **19**, 328. **21**, 310.
Potentialschwelle: Überschreitungen (*Wigner*). **19**, 203.
Propan: Ultrarot-Spektren (*Bartholomé*). **23**, 152.
Pulver: Bestimmung der Dielektrizitätskonstante (*Hojendahl*). **20**, 54.
Pyrrol und Derivate: *Raman*-Spektrum (*Hess, Trogus, Ulmann*). **22**, 1.

Quaterphenyl: Feinbau der Isomeren (*Hertel, Römer*). **23**, 226.
Quecksilber-(2)-halogenide: Kernabstände (*Braune, Knoke*). **23**, 163.
— Refraktion und Dispersion (*Bredig, v. Hirsch, Wüst*). **24**, 177.

Radikale, freie: siehe Äthyl, Methyl.
Radikalketten: Theorie (*Goldfinger, v. Schweinitz*). **22**, 241.
Raman-Spektrum: Aliphatische Ketone und Aldehyde (*Kohlrausch, Köppl*). **24**, 370.

Raman-Spektrum: Anorganische Halogenide (*Braune, Engelbrecht*). **19**, 303.
— anorganische Komplexe, vergleichende Intensitätsmessungen der Linien (*Hansen-Damaschun*). **22**, 97.
— bei Verdampfung (*Braune, Engelbrecht*). **19**, 303.
— CO_2 (*Langseth-Nielsen*). **19**, 35, 427.
— Einbasische organische Säuren (*Kohlrausch, Köppl, Pongratz*). **21**, 242.
— Ester der Ameisen- und Chlorameisensäure sowie von Säurechloriden (*Kohlrausch, Pongratz*). **22**, 373.
— Halogenessigsäure-ester (*Cheng*). **24**, 293.
— Methyl- und Äthylester einbasischer Fettsäuren (*Kohlrausch, Köppl, Pongratz*). **22**, 359.
— Molekel XY_6 und XY_5 (*Redlich, Kurz, Rosenfeld*). **19**, 231.
— Oxime (*Bonino, Manzoni-Ansidei*). **22**, 169.
— Pyrrol und Derivate (*Fuchs, Donle*). **22**, 1.
Reaktionsgeschwindigkeit: Einfluss des Lösungsmittels (*Buthmann*). **23**, 100.
— Messmethode (*Cremer, Curry, Polanyi*). **23**, 445.
Refraktion: Alkali-Ionen (*Schoppe*). **24**, 259.
— $AlCl_3$, $AlBr_3$, AlJ_3 dampfförmig (*Koch, Kohner*). **24**, 187, 194.
— Halogenide der 4. Gruppe (*Hölemann, H. Goldschmidt*). **24**, 199.
— H_2S (*Wüst, Reindel*). **24**, 155.
— *Hg*-(2)-halogenide, dampfförmig (*Bredig, Hirsch, Wüst*). **24**, 177.
— KCl, KBr, KNO_3 (*Brodsky, Scherschewer*). **23**, 412.
— Luft (*Wüst, Reindel*). **24**, 155.
— $NaCl$ (*Brodsky, Scherschewer*). **23**, 412.
— *Sn*-(2)-halogenide, dampfförmig (*H. Goldschmidt, Hölemann*). **24**, 210.
— $TlCl$, $TlNO_3$ (*Brodsky, Filippowa*). **23**, 399.
— verdünnte Lösungen (*Geffcken, Beckmann, Kruis, Brodsky, Filippowa, Scherschewer, Fajans*). **20**, 398. **23**, 175, 399, 412, 428.
— Wasserdampf (*Wüst, Reindel*). **24**, 155.
Rhenium: Kristallstruktur des $AgReO_4$ (*Buschendorf*). **20**, 237.
K-Röntgen-Absorptionsspektrum: *Cl*-Verbindungen (*Stelling*). **19**, 462.
— Stereoisomere (*Stelling*). **23**, 338. **24**, 407.
— und chemische Konstitution (*Stelling*). **23**, 338. **24**, 407.
Röntgendiagramm: Cellulose-Abkömmlinge (*Trogus, Hess*). **21**, 7.
— Glucomannan (*Sakurada, Hutino*). **21**, 18.
— unscharf (*Trogus, Hess*). **21**, 7.
— siehe Faserdiagramm.
Röntgenographische Untersuchung: Geräte (*Schmid, Sauter*). **23**, 347, 370.
— — Chromoisomerie (*Hertel, Römer*). **19**, 228.
— — komplexchemische Probleme (*Stelling*). **24**, 282.
— — mikroskopische Kristalle (*Kratky, Eckling*). **19**, 278.
— — siehe Kristallstruktur.
Rotationswärme C_2H_4 (*Eucken, Weigert*). **23**, 265.

Säurechloride: *Raman*-Spektrum (*Kohlrausch, Pongratz*). **22**, 373.
Salze: Einfluss auf Assoziation des Wassers (*Suhrmann, Breyer*). **20**, 17.
Salzschichten: Sinterung vakuumsublimierter (*Boer, Dippel*). **21**, 198.

Sauerstoff: Photochemische Reaktion zwischen Cl_2, H_2, O_2 (*Bodenstein, Schenk*). **20**, 420.
— Reaktion mit atomarem H (*Bates*). **22**, 469.
— Wirkung auf N_2O-Zerfall (*Volmer, Froehlich*). **19**, 89.
Schalldispersion: Messung zur Feststellung des Übergangs von Translations- in Schwingungsenergie (*Eucken, Becker*). **20**, 467.
Schmelzpunkt: $C_6H_5NO_2$ in der Nähe des (*Wellm*). **19**, 113.
— Gefüge-Änderung fettsaurer Salze am Schmelzpunkt der Stammsubstanzen (*Thiessen, Ehrlich*). **19**, 299.
— HF (*Dahmlos, Jung*). **21**, 317.
Schmelzwärme HF (*Dahmlos, Jung*). **21**, 317.
Schumann-Ultraviolett: Absorption einiger C-Verbindungen (*Scheibe, Povenz, Linström*). **20**, 283.
Schwefel-(6)-fluorid: Elektronenbeugung (*Braune, Knoke*). **21**, 297.
Schwingungsenergie: Entstehung aus Tranlationsenergie bei Stossprozessen (*Franck, Eucken*) **20**, 460 — (*Eucken, Becker*) **20**, 467.
Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge (*Herzberg, Teller*). **21**, 410.
Selbstdiffusion H_2 (*Hägg, Sucksdorff*). **22**, 447.
Selen: Röntgen-Untersuchung des Systems Se—Fe (*Hägg, Kindström*). **22**, 453.
Selen-(6)-fluorid: Elektronenbeugung (*Braune, Knoke*). **21**, 297.
Seltene Erden: Magnetismus der Boride (*Klemm, Schüth, v. Stackelberg*). **19**, 321.
Silber: Diffusion in Blei (*Seith, Keil*). **22**, 350.
— Diffusion von Metallen in (*Jost*). **21**, 158.
Silberselenid: Leitfähigkeit (*Tubandt, Reinhold*). **24**, 22.
Silberperrhenat: Kristallstruktur (*Buschendorf*). **20**, 237.
α-Silbersulfid: Leitfähigkeit (*Wagner, Jost, Rüter, Tubandt, Reinhold*). **21**, 42, 48. **23**, 469. **24**, 22.
Silbertellurid: Leitfähigkeit (*Tubandt, Reinhold*). **24**, 22.
Sinterung: vakuumsublimierter Salzschichten (*de Boer, Dippel*). **21**, 198.
Sorption: Farbstoff und Methanol an $ZnCO_3$, ZnC_2O_4 (*Meller, Hüttig*). **21**, 382.
— siehe Adsorption.
Spektroskopische Bestimmung von Elektronen-Affinität (*Kuhn*). **19**, 217.
Spektrum F_2O (*Glissmann, Schumacher*). **24**, 328.
— Neuer Typus diffuser Molekülspektren (*Kronig, Schaafsma, Peerlkamp*). **22**, 323.
— siehe Lichtabsorption.
Spezifische Wärme: C_2H_6, C_2H_4 (*Eucken, Parts*). **20**, 184,
— Feste Körper (*Honnefelder*). **21**, 53.
— Gase bei hoher Temperatur (*Wohl, Magat*). **19**, 117.
— HF (*Dahmlos, Jung*). **21**, 317.
Stereoisomere: K-Röntgen-Absorptionsspektrum (*Stelling*). **23**, 338. **24**, 407.
Stickoxydul: Reaktion mit H_2 an Pt (*Cassel, Glückauf*). **19**, 47.
— Spaltung an Metalloxyden (*Schwab, Staeger, v. Baumbach*). **21**, 65.
— an Pt (*Schwab, Eberle*). **19**, 102.
— Stossaktivierung, homogene Katalyse, Zerfall in Fremdgasen (*Volmer, Bogdan*). **21**, 257.

Stickoxydul an *Pt* und *Pt—Ir* (*Lüke, Fricke*). **20**, 357.
— Thermischer Zerfall (*Volmer, Froehlich*). **19**, 85, 89.
Stickstoff: Adsorption im Gemisch mit *Ar* (*Weber, Savić*). **24**, 69.
Stossaktivierung: N_2O (*Volmer, Bogdan*). **21**, 257.
Stossprozesse: Umsatz von Translations- in Schwingungsenergie (*Franck, Eucken*), **20**, 460 — (*Eucken, Becker*) **20**, 467.
Streumoment optischer aktiver Moleküle (*Kuhn, Bein*). **22**, 406.
Strukturisomerie: Quaterphenyl und Triphenylbenzol (*Hertel, Römer*). **23**, 226.
Styrol: Hydrierung (*Cremer, Polanyi*). **19**, 443.
Substituenten: Bandenverschiebung durch — des Benzols (*Conrad-Billroth*). **20**, 227.
— Dipolmoment frei drehbarer (*Williams, Donle*). **20**, 175, 182.
— Einfluss auf Aktivierungswärme (*Hertel, Dressel*). **23**, 281.
Substitution und *Waldens*che Umkehrung (*Bergmann, Polanyi, Szabo*). **20**, 161.
Sulfit: Autoxydation (*Goldfinger, v. Schweinitz*). **22**, 241.

Teilchendimensionen: Aktives *BeO* (*Fricke, Lüke*). **23**, 319.
Tellur-(6)-fluorid: Elektronenbeugung (*Braune, Knoke*). **21**, 297.
Temperaturverteilung elektrisch erhitzter Drähte (*Farkas, Rowley*). **22**, 335.
Terphenyl: Kristallstruktur (*Hertel, Römer*). **21**, 292.
Thalliumchlorid: Refraktion (*Brodsky, Fillippowa*). **23**, 399.
Thalliumnitrat: Refraktion (*Brodsky, Filippowa*). **23**, 399.
Thalliumrhodanid: Kristallstruktur (*Büssem, Günther, Tubin*). **24**, 1.
Thermischer Zerfall N_2O (*Volmer, Froehlich*). **19**, 85, 89.
— O_3 (*Glissmann, Schumacher*). **21**, 323.
— $ZnCO_3$ und ZnC_2O_4 (*Meller, Hüttig*). **21**, 382.
Thermoketten von Halbleiter-Kombinationen (*C. Wagner*). **22**, 195.
Tiefe Temperatur: Calorimetrie (*Mendelssohn, Closs*). **19**, 291.
— Thermisches und magnetisches Verhalten des $Gd_2(SO_4)_3$ (*Kürti*). **20**, 305.
Translations-Energie: Umsatz in Schwingungsenergie bei molekularen Stossprozessen (*Franck, Eucken*) **20**, 460 — (*Eucken, Becker*) **20**, 467.
Trinitrobenzol-Abkömmlinge: Feinbau (*Hertel, Römer*). **22**, 267.
Triphenylbenzol: Feinbau (*Hertel, Römer*). **23**, 226.
Troilit: Kristallstruktur (*Hägg, Sucksdorff*). **22**, 444.
Tunneltheorie der heterogenen Katalyse (*Cremer, Polanyi*). **19**, 443.

Überführungszahl: Feste Alkalihalogenide (*Jost, Schweitzer*). **20**, 118.
Ultrarote Absorption und Wechselwirkung: Lösungsmittel — gelöster Stoff (*Suhrmann, Breyer*). **20**, 17. **23**, 193.
Ultrarote Grundschwingungsbanden: Halogenwasserstoffe (*Bartholomé*). **23**, 131.
Ultrarotglied des Dipolmoments (*Fuchs, Donle*). **22**, 1.
Ultrarotspektrum C_3H_8 und Diacetylen (*Bartholomé*). **23**, 152.
— CO_2 (*Langseth, Nielsen*). **19**, 35.
Ultraviolett-Absorption: Aldehyde (*Conrad-Billroth*). **23**, 315.
Ultraviolette Absorption: Benzolabkömmlinge (*Klingstedt*). **20**, 125. (*Wolf, Strasser*). **21**, 389.
— *C*-Verbindungen (*Scheibe, Povenz, Linström*). **20**, 283.

Ultraviolettes Cl_2O (*Schumacher, Townend*). **20**, 375.
— Halogenabkömmlinge des CH_4 (*Iredale*). **20**, 340.
— Perylen-Abkömmlinge (*Cheng, Conrad-Billroth*). **20**, 333.
Ultraviolett-Dispersion: Verlauf bei Kristallen (*Wulff*). **21**, 368.
Ultraviolettes Licht: Umwandlung *o*-Nitrobenzaldehyd → *o*-Nitrosobenzoesäure (*Zimmer*). **23**, 239.
Ungesättigte Verbindungen: Dipolmoment (*Bergmann, Schütz*). **19**, 389.
Universalkamera für Röntgenstrahlen (*Sauter*). **23**, 370.
Unstetigkeit als Phasenumwandlung zweiter Ordnung (*Clusius, Perlick*). **24**, 313.

Vakuumsublimierte Salzschichten: Sinterung (*de Boer, Dippel*). **21**, 198.
Valenzelektronenregel in Legierungen (*Zintl, Brauer*). **20**, 245.
Vanadinate, Struktur von YVO_4 (*Broch*). **20**, 345.
Verdampfung und *Raman*-Spektrum (*Braune, Engelbrecht*). **19**, 303.
Verdampfungswärme: *K, Li* (*Beutler, Levi*). **24**, 263.
Verfestigung gepresster Metallpulver (*Trzebiatowski*). **24**, 75.
Verküpung: Inhibitoren (*Baur*). **22**, 231.

Wärme: siehe spezifische.
Wärmeabgabe elektrisch erhitzter Drähte (*Farkas, Rowley*). **22**, 335.
*Walden*sche Umkehrung und Mechanismen der Substitution (*Bergmann, Polanyi, Szabo*). **20**, 161.
Wasser: Austausch von *N* mit gelösten Verbindungen (*Bonhoeffer, Brown*). **23**, 171.
— Einfluss von *H*- und *OH*-Ionen auf Assoziation (*Suhrmann, Breyer*). **23**, 193.
— Einfluss von Salzen auf Assoziation (*Suhrmann, Breyer*). **20**, 17.
— Notwendigkeit von Spuren für Eintreten von Reaktionen (*Bodenstein*). **20**, 451. **21**, 469.
Wasserstoff: Adsorption von atomarem — an CaF_2 (*de Boer, Lehr*). **24**, 98.
— Atomarer an Glas und CaF_2 (*de Boer, Lehr*). **22**, 423.
— Gasreaktionen (*Cremer, Curry, Polanyi*). **23**, 445.
— Reaktion mit $CHCl_3$ (*Fromherz, Schneller*). **20**, 158.
— — mit O_2 (*Bates*). **22**, 469.
— Austausch zwischen Wasser und gelösten *H*-haltigen Verbindungen (*Bonhoeffer, Brown*). **23**, 171.
— Bindungscharakter in Halogenwasserstoffen (*Bartholomé*). **23**, 131.
— Grenzfläche gegen *Pt* (*Rowley, Bonhoeffer*). **21**, 84.
— Selbstdiffusion (*Harteck, Schmidt*). **21**, 447.
— Photochemische Reaktion mit Cl_2 (*Kokotschaschwili*). **23**, 431.
— — — zwischen Cl_2, H_2, O_2 (*Bodenstein, Schenk*). **20**, 420.
— Reaktion mit N_2O an *Pt* (*Cassel, Glückauf*). **19**, 47.
Wasserstoff, Ortho- und Para: Katalyse der Umwandlung (*Bonhoeffer, Farkas, Rummel*). **21**, 225.
— — — durch Ionen der *Fe*-Gruppe (*Sachsse*). **24**, 429.
— — — durch paramagnetische Moleküle (*Farkas, Sachsse*). **23**, 1, 19.
— — — Mikromethode der Bestimmung (*Farkas*). **22**, 344.
— — — Paramagnetische Umwandlung (*Wigner*). **23**, 28.
— — — Umwandlung im festen Zustand (*Cremer, Polanyi*). **21**, 459.

Wasserstoffion: Einfluss auf Assoziation des H_2O (*Suhrmann, Breyer*). **23**, 193.
Wasserstoffoxyd HO_2: Lebensdauer (*Bates*). **22**, 469.
Wasserstoffsuperoxyd: Dipolmoment (*Theilacker*). **20**, 142.
Weigert-Effekt: Einfluss der Farbstoff-Konzentration auf Photodichroismus (*Kemula*). **23**, 305.
Wirkungsradius von Hexamminkationen (*Bödtker-Næss, Hassel*). **22**, 471.

Xylenole: Lichtabsorption (*Conrad-Billroth*). **20**, 222.
Xylidine: Lichtabsorption (*Conrad-Billroth*). **20**, 222.

Yttriumvanadinat: Kristallstruktur (*Broch*). **20**, 345.

Zinkcarbonat: Zerfall (*Hüttig, Meller*). **19**, 1. (*Meller, Hüttig, Lehmann*). **21**, 382.
Zink-hexammin-ion: Wirkungsradius (*Bödtker-Næss, Hassel*). **22**, 471.
Zinkoxyd: Bildung aus Carbonat (*Hüttig, Meller, Lehmann*). **19**, 1.
— — aus Oxalat (*Hüttig, Lehmann*). **19**, 420.
— Leitfähigkeit (*v. Baumbach, C. Wagner*). **22**, 199.
Zinkoxalat: Zerfall (*Hüttig, Lehmann*). **19**, 420. (*Meller, Hüttig*). **21**, 382.
Zinksulfid: Mischkristalle mit *MnS* (*Schnaase*). **20**, 89.
Zwischenmolekulare Kraftwirkungen: Organische Molekülverbindungen (*Briegleb, Schachowskoy*). **19**, 255.

Autorenregister zu Band 19—24.

Jahreszahlen.

1932: Band 19. 1933: Band 20 bis 23. 1934: Band 24.

Abdul Hafiz Khan, A., siehe *Samuel, R.*, — und *Nazir Ahmad*. **22**, 431.

Almasy, F. und *Wagner-Jauregg*, Die photochemische Zerlegung des Phosgendampfes. **19**, 405.

v. Angerer, E. und *Funk, H.*, Untersuchung von Erdgasen auf Heliumgehalt. **20**, 368.

Bach, F. und *Bonhoeffer, K. F.*, Zur Photochemie des festen Lithiumhydrids. **23**, 256.

Balandin, A. A., Über die logarithmische Beziehung zwischen den Konstanten der *Arrhenius*schen Gleichung. Aktivierungsenergie der Dehydrierung des Cyclohexans in Gegenwart verschieden dargestellter Nickelkatalysatoren. **19**, 451.

Bartholomé, E., Über den Bindungscharakter in den Halogenwasserstoffen auf Grund absoluter Intensitätsmessungen der ultraroten Grundschwingungsbanden. **23**, 131.

— Das Ultrarotspektrum von Propan und Diacetylen. **23**, 152.

— und *Teller, E.*, Modellmässige Berechnung von Eigenschwingungen organischer Kettenmoleküle. **19**, 366.

Bates, John R., Über die Reaktion von Wasserstoffatomen mit Sauerstoffmolekülen und die Lebensdauer von HO_2. **22**, 469.

v. Baumbach, H. H., Dünwald, H. und *Wagner, C.*, Leitfähigkeitsmessungen an Kupferoxyd. **22**, 226.

— und *Wagner, C.*, Die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxyd und Cadmiumoxyd. **22**, 199.

— — Die elektrische Leitfähigkeit von Nickeloxyd. **24**, 59.

— siehe *Schwab, G. M., Staeger, R.* und —. **21**, 65.

Baur, Emil, Über Inhibitoren bei der Verküpung. **22**, 231.

Becker, R., siehe *Eucken, A.* und —. **20**, 467.

Beckmann, Ch., siehe *Geffcken, W.* — und *Kruis, A.* **20**, 398.

Bein, Karl, siehe *Kuhn, W.* und —. **22**, 406. **24**, 325.

Berger, G., Dipolmoment und Assoziation. **22**, 283.

Bergmann, E., Polanyi, M. und *Szabo, A.*, Der Mechanismus einfacher Substitutionsvorgänge und die *Walden*sche Umkehrung. **20**, 161.

— und *Schütz, W.*, Dipolmoment einiger Verbindungen mit kumuliertem ungesättigtem System. **19**, 389.

— — Dipolmomente einiger Derivate des Äthylenoxyds. **19**, 395.

— — Die Dipolmomente einiger Organoverbindungen. **19**, 401.

Beutler, H. und *Levi, H.*, Berechnung der Dissoziationswärmen von gasförmigen *KCl, KBr, KJ, NaCl, NaBr, NaJ* und *LiJ* in die Atome aus thermischen und optischen Daten. (Anhang: Die Verdampfungswärme des Kaliums und Lithiums). **24**, 263.

Blum, Herbert, Die Kristallstruktur des wasserfreien Magnesiumjodids und Calciumjodids. **22**, 298.

Bodenstein, Max, Sind wirklich Wasserspuren nötig für das Eintreten mancher chemischer Reaktionen? **20**, 451.
— Nachtrag zur Abhandlung: „Sind wirklich Wasserspuren nötig für das Eintreten mancher chemischer Verbindungen?" **21**, 469.
— und *Schenk, P. W.*, Die photochemische Kinetik der Reaktion zwischen Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff. **20**, 420.
Bödtker-Næss, G. und *Hassel, O.*, Wirkungsradien von Hexamminkationen $Me(NH_3)_6^{2+}$ in Kristallen von Flusspattypus. ($Me = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Gd.$) (Vorläufige Mitteilung.) **22**, 471.
te Boekhorst, L. C. J. und *Cohen, E.*, Die vermeintliche Allotropie des flüssigen Nitrobenzols. **24**, 241.
de Boer, J. H., Nitrophenol- und Jodadsorption an CaF_2-Schichten. **20**, 11.
— und *Custers, J. F. H.*, Die Änderung der Lichtabsorption von Jod durch Bindung. **21**, 208.
— und *Dippel, C. J.*, Sinterungserscheinungen bei vakuumsublimierten Salzschichten. **21**, 198.
— — Einige Bemerkungen über den Dampfdruck des Caesiums. **21**, 273.
— — Die Adsorption von Caesium an Calciumfluoridschichten. **21**, 278.
— und *Lehr, J. J.*, Atomarer Wasserstoff an Glas und CaF_2. **22**, 423.
— — Adsorption von Wasserstoffatomen und Jod an CaF_2. **24**, 98.
Bogdan, M., siehe *Volmer, M.* und —. **21**, 257.
Bonhoeffer, K. F. und *Brown, G. W.*, Über den Austausch von Wasserstoff zwischen Wasser und darin gelösten wasserstoffhaltigen Verbindungen. **23**, 171.
— *Farkas, A.* und *Rummel, K. W.*, Über die heterogene Katalyse der Parawasserstoffumwandlung. **21**, 225.
— siehe *Bach, F.* und —. **23**, 256.
— siehe *Rowley, H. H.* und —. **21**, 84.
Bonino, G. B. und *Manzoni-Ansidei, R.*, Über die *Raman*-Spektren der Oxime. **22**, 169.
— — und *Pratesi, P.*, Über das *Raman*-Spektrum des Pyrrols und einiger Derivate. **22**, 21.
Brauer, G., siehe *Zintl, E.* und —. **20**, 245.
Braune, H. und *Engelbrecht, G.*, Über den *Raman*-Effekt einiger anorganischer Halogenide im flüssigen und gasförmigen Zustand. **19**, 303.
— und *Knoke, S.*, Elektronenbeugung an gasförmigem SF_6, SeF_6 und TeF_6. **21**, 297.
— — Die Kernabstände der Quecksilberhalogenide (HgJ_2, $HgBr_2$, $HgCl_2$). **23**, 163.
Bredig, M. A, v. Hirsch, Th. und *Wüst, J.*, Über die Refraktion und Dispersion dampfförmiger Mercurihalogenide im sichtbaren Gebiet. **24**, 177.
— und *Koch, F. K. V.*, Über die Refraktion und Dispersion von dampfförmigem Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid im sichtbaren Gebiet. **24**, 187.
Brennecke, W., siehe *Schwab, G.-M.* und —. **24**, 393.
Bretsznajder, S., siehe *Zawadszki, J.* und —. **22**, 60, 79.
Breyer, F., siehe *Suhrmann, R.* und —. **20**, 17. **23**, 193.
Briegleb, Günther, Über den polaren Aufbau der Moleküle und die Natur der Nebenvalenzkräfte. **23**, 105.

Briegleb, Günther und *Schachowskoy, Th.*, Über Bindungswärmen und Bindungsart organischer Molekülverbindungen. **19**, 255.
Broch, Einar, Die Kristallstruktur von Yttriumvanadat. **20**, 345.
Brodsky, A. E. und *Filippowa, N. S.*, Die Brechungsindices und Refraktionen verdünnter Elektrolytlösungen. II. **23**, 399.
— und *Scherschewer, J. M.*, Die Brechungsindices und Rafraktionswerte verdünnter Elektrolytlösungen. III. **23**, 412.
Brown, G. W., siehe *Bonhoeffer, K. F.* und —. **23**, 171.
Buschendorf, Friedrich, Die Kristallstruktur des Silberperrhenats. **20**, 237.
Büssem, W., Günther, P. und *Tubin, R.*, Die Struktur des Thallorhodanids und des Kaliumrhodanids. **24**, 1.
Buthmann, Gertrud, Einfluss des Lösungsmittels auf Reaktionsgeschwindigkeiten. **23**, 100.

Cassel, H. und *Glückauf, E.*, Über den Verlauf der Reaktion zwischen Stickoxydul und Wasserstoff am Platinkontakt. **19**, 47.
Cheng, Hua-Chih, Studien zum *Raman*-Effekt. **24**, 293.
— und *Conrad-Billroth, H.*, Optische Untersuchungen des Perylens und seiner Derivate. IV. Das ultraviolette Absorptionsspektrum 1'12-Derivaten und Isomeren. **20**, 333.
Chilton, D. und *Rabinowitsch, E.*, Über das Spektrum des Jods im adsorbierten Zustand. **19**, 107.
Chodakow, J. W., Die elektrostatische Theorie der Ionengleichgewichte. **24**, 35.
Closs, John, O., siehe *Mendelssohn, K.* und —. **19**, 291.
Clusius, Klaus, Freie Rotation im Gitter des Monosilans. **23**, 213.
— und *Perlick, A.*, Die Unstetigkeit im thermischen und kalorischen Verhalten des Methans bei 20'4° abs. als Phasenumwandlung zweiter Ordnung. **24**, 313.
Cohen, Ernst und *te Boekhorst, L. C. J.*, Die vermeintliche Allotropie des flüssigen Nitrobenzols. **24**, 241.
Conrad-Billroth, H., Die Absorption substituierter Benzole. I. Die Chlorreihe. **19**, 76.
— II. Xylidine und Xylenole. **20**, 222.
— III. Berechnung der Bandenverschiebung durch Substituenten. **20**, 227.
— Die Ultraviolettabsorption der Aldehyde. **23**, 315.
— siehe *Cheng, Hua-Chi* und —. **20**, 333.
Coster, D. und *van der Ziel, A.*, Über einen photochemischen Prozess bei den Monoalkylmalonsäuren. **20**, 385.
Cremer, E. und *Polanyi, M.*, Eine Prüfung der „Tunneltheorie" der heterogenen Katalyse am Beispiel der Hydrierung von Styrol. **19**, 443.
— — Eine Umwandlung von *o*- in *p*-Wasserstoff in festem Zustand. **21**, 459.
— *Curry, J.* und *Polanyi, M.*, Über eine Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeit von Gasreaktionen des atomaren Wasserstoffes. **23**, 445.
Curry, James und *Polanyi, M.*, Über die Reaktion zwischen Natriumdampf und Cyanhalogeniden. **20**, 276.
— siehe *Cremer, E.* — und *Polanyi, M.* **23**, 445.
Custers, J. F. H., siehe *de Boer* und —. **21**, 208.

Dahmlos, J. und *Jung, G.*, Spezifische Wärme, Schmelzpunkt und Schmelzwärme von Fluorwasserstoff. **21**, 317.

Damköhler, G., Eine statistische Ableitung der Adsorptionsisotherme binärer Gasgemische. **23**, 58.
— Über die Adsorption von N_2—*Ar*-Gemischen. **23**, 69.
Dehlinger, U., Über die Elektronenkonfiguration in metallischen Phasen. **22**, 45.
Dippel, C. J., siehe *de Boer, J. H.* und —. **21**, 198, 273, 278.
Donle, H. L., Bemerkung zur Arbeit *J. W. Williams*: „Über Dipolmomente von Benzolderivaten mit frei drehbaren Substituenten". **20**, 182.
— siehe *Fuchs, O.* und —. **22**, 1.
Dressel, Jutta, siehe *Hertel, E.* und —. **23**, 281.
Dünwald, H. und *Wagner, C.*, Untersuchungen über Fehlordnungserscheinungen in Kupferoxydul und deren Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften. **22**, 212.
— — Methodik der Messung von Diffusionsgeschwindigkeiten bei Lösungsvorgängen von Gasen in festen Phasen. **24**, 53.
— siehe *v. Baumbach, H. H.* — und *Wagner, C.* **22**, 226.

Eberle, Berta, siehe *Schwab, G. M.* und —. **19**, 102.
Eckling, K., siehe *Kratky, O.* und —. **19**, 278.
Ehrlich, Eva, siehe *Thiessen, P. A.* und —. **19**, 299.
Eisenbrand, J., Fluorescenzlöschung in Lösungen durch organische Stoffe. **22**, 145.
Engelbrecht, G., siehe *Braune, H.* und —. **19**, 303.
Ernst, Theodor, Darstellung und Kristallstruktur von Lithiumhydroxyd. **20**, 65.
Estermann, J. und *Wohlwill, M.*, Zur Methode der Untersuchung elektrischer Dipolmomente mit Molekularstrahlen. **20**, 195.
Eucken, A. und *Becker, R.*, Der Übergang von Translations- in Schwingungsenergie beim Zusammenstoss verschiedenartiger Molekeln auf Grund von Schalldispersionsmessungen. **20**, 467.
— und *Parts, A.*, Die Molwärmen und Normalschwingungen des Äthans und Äthylens. **20**, 184.
— und *Weigert, K.*, Eine Bestimmung der inneren Rotationswärme des Äthans. **23**, 265.
— siehe *Franck, J.* und —. **20**, 460.

Fajans, K., Über Refraktion und Dispersion von Gasen und Dämpfen. **24**, 103.
— und *Geffcken, W.*, Zur Frage der Konzentrationsabhängigkeit der Molrefraktion von Elektrolyten. Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit von *A. E. Brodsky* und *J. M. Scherschewer*. **23**, 428.
Farkas, A., siehe *Bonhoeffer, K. F.* — und *Rummel, K. W.* **21**, 225.
Farkas, L., Eine Mikromethode zur Konzentrationsbestimmung von Ortho-Parawasserstoffgemischen. **22**, 344.
— Über einige photochemische Reaktionen in Lösungen. **23**, 89.
— und *Rowley, H. H.*, Über die Wärmeabgabe und Temperaturverteilung von elektrisch erhitzten Drähten. **22**, 335.
— und *Sachsse, H.*, Über die homogene Katalyse der Para-Orthowasserstoffumwandlung unter Einwirkung paramagnetischer Moleküle. I. **23**, 1.
— — Über die homogene Katalyse der Para-Orthowasserstoffumwandlung unter Einwirkung paramagnetischer Ionen. II. **23**, 19.
Filippowa, N. S., siehe *Brodsky, A. E.* und —. **23**, 399.

Franck, J. und *Eucken, A.*, Umsatz von Translationsenergie in Schwingungsenergie bei molekularen Stossprozessen. **20**, 460.
Frankenthal, M., Über die Dielektrizitätskonstanten der wässerigen Lösungen einiger Aminosäuren und Polypeptide. **19**, 328.
— Ergänzungen zu meiner Arbeit: „Über die Dielektrizitätskonstanten der wässerigen Lösungen einiger Aminosäuren und Polypeptide". **21**, 310.
Fricke, R. und *Lüke, J.*, Über Energieinhalt, Teilchendimensionen und Gitterdurchbildung aktiver Berylliumoxyde. **23**, 319.
— — Elektroneninterferenzversuche an aktiven Berylliumoxyden. **23**, 330.
— siehe *Lüke, J.* und —. **20**, 357.
Froehlich, H., siehe *Volmer, M.* und —. **19**, 85, 89.
Fromherz, Hans und *Schneller, H.*, Über die Reaktion von atomaren Wasserstoff mit Wasserstoff. **20**, 158.
Fuchs, N., Zur Theorie der monomolekularen Adsorptionsschicht. **21**, 235.
Fuchs, O. und *Donle, H. L.*, Über die Abhängigkeit des Dipolmoments vom Lösungsmittel, über Ultrarotglieder und Bindungsmomente. **22**, 1.
Funk, H., siehe *v. Angerer, E.* und —. **20**, 368.

Geffcken, W. und *Kruis, A.*, Molrefraktion in verdünnten Lösungen. 2. Mitteilung: Die interferometrische Präzisionsmessung der Brechungsindices. **23**, 175.
— *Beckmann, Ch.* und *Kruis, A.*, Molrefraktion in verdünnten Lösungen. 1. Mitteilung: Eine Differentialauftriebmethode für Präzisionsmessungen der Dichte. **20**, 398.
— siehe *Fajans, K.* und —. **23**, 428.
Glissmann, A. und *Schumacher, H.-J.*, Der thermische Ozonzerfall. **21**, 323.
— — Das Spektrum des Fluoroxyds F_2O. **24**, 328.
Glückauf, E., siehe *Cassel, H.* und —. **19**, 47.
Goldfinger, P. und *v. Schweinitz, H. D.*, Über das Absorptionsspektrum und die Dissoziationskonstanten der arsenigen Säure. **19**, 219.
— — Über die Zersetzung der Dithionsäure. (VIII. Mitteilung über die Autoxydation). **22**, 117.
— — Kinetik der Sulfitautoxydation nach der Theorie der Radikalketten. **22**, 241.
Goldschmidt, H. und *Hölemann, P.*, Über die Refraktion und Dispersion der dampfförmigen Stannohalogenide im sichtbaren Gebiet. 7. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Gasen und Dämpfen. **24**, 210.
— siehe *Hölemann, P.* und —. **24**, 199.
Gradstein, S., Über die Fluorescenz des gasförmigen Formaldehyds. **22**, 384.
Günther, P., siehe *Büssem, W.*, — und *Tubin, R.* **24**, 1.

Hägg, Gunnar und *Kindström, A. L.*, Röntgenuntersuchung am System Eisen—Selen. **22**, 453.
— und *Sucksdorf, J.*, Die Kristallstruktur von Troilit und Magnetkies. **22**, 444.
Hansen-Damaschun, J., Vergleichende Intensitätsmessungen an *Raman*-Linien anorganischer Komplexe. **22**, 97.
Harteck, P. und *Schmidt, H. W.*, Die Selbstdiffusion des Wasserstoffes. **21**, 447.
v. Hartel, H., Meer, N. und *Polanyi, M.*, Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit von Chloralkylen mit Natriumdampf. **19**, 139.

Hassel, O., Zur Kristallstruktur des Cadmiumjodids. **22**, 333.
— und *Naeshagen, E.*, Elektrische Momente einiger Cyclohexanderivate. **19**, 434.
— siehe *Bödtker-Næss* und —. **22**, 471.
Hertel, Eduard und *Dressel, J.*, Der Einfluss von Substituenten auf die Aktivierungswärme einer einfachen Additionsreaktion. **23**, 281.
— und *Römer, G. H.*, Röntgenographische Untersuchung eines Falles von Chromoisomerie. **19**, 228.
— — Die Kristallstruktur des Terphenyls. **21**, 292.
— — Der strukturelle Feinbau Trinitrobenzolderivate. **22**, 267.
— — Kristallstruktur eines neuen Typs von Molekülverbindungen. **22**, 280.
— — Der strukturelle Feinbau der strukturisomeren Kohlenwasserstoffe Quaterphenyl- und Triphenylbenzol. **23**, 226.
Herzberg, G. und *Teller, E.*, Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge bei mehratomigen Molekülen. **21**, 410.
Hess, K. und *Trogus, C.*, Bemerkungen zur Arbeit von *W. Schramek*: „Das Röntgenfaserdiagramm als quantitativer Massstab für die Veränderung der Bausteine der Cellulosefaser durch chemische Prozesse. **21**, 349.
— — und *Ulmann, M.*, Zur Kenntnis der Modifikationen des *a*-Dextrins von *F. Schardinger*. **21**, 1.
— siehe *Trogus, C.* und —. **21**, 7.
Hilpert, S. und *Lindner, A.*, Über Ferrite. 2. Mitteilung: Gruppe der Alkali-, Erdalkali- und Bleiferrite. **22**, 395.
v. Hirsch, Th., siehe *Bredig, M. A.*, — und *Wüst, J.* **24**, 177.
Højendahl, Kristian, Über eine Methode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von Pulvern. **20**, 54.
Hölemann, P. und *Goldschmidt, H.*, Über die Refraktion und Dispersion einiger dampfförmiger Halogenide von Elementen der vierten Gruppe des periodischen Systems im sichtbaren Gebiet. 6. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Gasen und Dämpfen. **24**, 199.
— siehe *Goldschmidt, H.* und —. **24**, 210.
Honnefelder, K., Zur Berechnung der spezifischen Wärme der Festkörper. **21**, 53.
Horn, E. und *Polanyi, M.* und *Style, D. W. G.*, Über die Isolierung von freiem Methyl und Äthyl bei der Reaktion von *Na*-Dampf mit Methyl- und Äthylbromid. **23**, 291.
Husemann, E., siehe *Zintl, E.* und —. **21**, 138.
Hutino, Keiroko, siehe *Sakurada, Ichiro* und —. **21**, 18.
Hüttig, Gustav F. und *Lehmann, E.*, Aktive Oxyde. LVII. Die Geschwindigkeit des Zerfalls von Zinkoxalat in Zinkoxyd, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd. **19**, 420.
— *Meller, A.* und *Lehmann, E.*, Die Geschwindigkeit des Zerfalls von Zinkcarbonat in Zinkoxyd und Kohlendioxyd. **19**, 1.
— siehe *Meller, A.* und —. **21**, 382.

Iredale, T., Die Absorption der Halogenderivate des Methans im nahen Ultraviolett und ihre Dissoziationsenergien. **20**, 340.

Jakobson, Bertil und *Westgren, A.*, Über das Nickelcarbid und seine Beziehung zu den übrigen Carbiden der Elementreihe Scandium—Nickel. **20**, 361.
Joos, Georg und *Schneider, K.*, Die linienhaften Absorptionsspektren von Chromkomplexsalzen. **20**, 1.
— und *Schnetzler, K.*, Das Linienspektrum des Chromoxyds und die Absorptionsspektren der Chromgläser. **24**, 389.
Jost, W., Die Diffusionsgeschwindigkeit einiger Metalle in Gold und Silber. **21**, 158.
— und *Rüter, H.*, Über die Leitfähigkeit des α-Schwefelsilbers II. **21**, 48.
— und *Schweitzer, H.*, Überführungszahlen von festen Alkalihalogeniden. **20**, 118.
Jung, G., siehe *Dahmlos, J.* und —. **21**, 317.

Kaischew, R. und *Krastanow, L.*, Über das Verhältnis $\frac{\lambda_m}{\alpha_m}$ bei Kristallen und Flüssigkeiten. **23**, 158.
Kapustinsky, A., Allgemeine Formel für die Gitterenergie von Kristallen beliebiger Struktur. **22**, 257.
— und *Weselkowsky, B.*, Kristallgitterenergien und der Kreisprozess. **22**, 261.
Keil, A., siehe *Seith, W.* und —. **22**, 350.
Kemula, W., Beitrag zur Kenntnis des *Weigert*-Effektes. (Einfluss der Farbstoff-Konzentration auf den Photodichroismus). **23**, 305.
— und *Mrazek, St.*, Mechanismus der Photopolymerisation des Acetylens. **23**, 358.
Kindström, Anna Lisa, siehe *Hägg, G.* und —. **22**, 453.
Klemm, Wilhelm und *Schüth, W.* und *v. Stackelberg, M.*, Magnetochemische Untersuchungen. VII. Über den Magnetismus der Boride der seltenen Erden. **19**, 321.
Klingstedt, F. W., Ultraviolette Absorptionsspektren einfacher Benzolderivate. II. **20**, 125.
Knoke, S., siehe *Braune, H.* und —. **21**, 297. **23**, 163.
Koch, F. K. V. und *Kohner, H.*, Über die Refraktion und Dispersion von dampfförmigem Aluminiumjodid im sichtbaren Gebiet. 5. Mitteilung über Refraktion und Dispersion an Gasen und Dämpfen. **24**, 194.
— siehe *Bredig, M. A.* und —. **24**, 187.
Kohlrausch, K. W. F., Bemerkungen zur Arbeit von *E. Bartholomé* und *E. Teller*: „Modellmässige Berechnung von Eigenschwingungen organischer Kettenmoleküle". **20**, 217.
— und *Köppl, F.*, Studien zum *Raman*-Effekt. Mitteilung XXX. Die *Raman*-Spektren von aliphatischen Ketonen und Aldehyden. **24**, 370.
— — und *Pongratz, A.*, Studien zum *Raman*-Effekt. Mitteilung XXV. Das *Raman*-Spektrum einbasiger organischer Säuren. **21**, 242.
— — — Studien zum *Raman*-Effekt. Mitteilung XXVI. Das *Raman*-Spektrum der Methyl- und Äthylester einbasiger Fettsäuren. **22**, 359.
— und *Pongratz, A.*, Studien zum *Raman*-Effekt. Mitteilung XXVII. Die *Raman*-Spektren von Estern der Ameisen- und Chlorameisensäure sowie von Säurechloriden. **22**, 373.
Kohner, H., siehe *Koch, F. K. V.* und —. **24**, 194.
Kokotschaschwili, V., Photochemische Reaktion der Verbindung des Wasserstoffes mit Chlor bei grossen Lichtintensitäten. **23**, 431.
Köppl, F., siehe *Kohlrausch, K. W. F.* und —. **24**, 370.
— siehe *Kohlrausch, K. W. F.*, — und *Pongratz, A.* **21**, 242. **22**, 359.

Krastanow, L., siehe *Kaischew, R.* und —. **23**, 158.
Kratky, O und. *Eckling, K.*, Über die Untersuchung mikroskopischer Kristalle mit Röntgenstrahlen. III. Mitteilung: Das Mikroröntgengoniometer. **19**, 278.
Krocsák, M. und *Schay, G.*, Hochverdünnte Flammen von Kaliumdampf mit Halogenen. **19**, 344.
Kronig, B. de L., Schaafsma, A. und *Peerlkamp, P. K.*, Ein neuer Typus diffuser Molekülspektren. Lichtabsorption und photochemische Zersetzung des dampfförmigen Chromoxychlorids. **22**, 323.
Kruis, A., siehe *Geffcken, W.* und —. **23**, 175.
— siehe *Geffcken, W., Beckmann, Ch.* und —. **20**, 398.
Kuhn, Heinrich, Bemerkung zu den Arbeiten von *E. Lederle* über die spektroskopische Bestimmung von Elektronenaffinitäten. **19**, 217.
Kuhn, Werner, Über die *Drude*sche Theorie der optischen Aktivität. **20**, 325.
— und *Bein, K.*, Beschaffenheit und räumliche Ausdehnung des Streumomentes bei optisch aktiven Molekülen. **22**, 406.
— — Die Frage nach der absoluten Konfiguration optisch aktiver Verbindungen. **24**, 335.
— und *Martin, H.*, Photochemische Trennung von Isotopen. **21**, 93.
Kürti, N., Über das thermische und magnetische Verhalten des Gadoliniumsulfats im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums. **20**, 305.
Kurz, Trude, siehe *Redlich, O.*, — und *Rosenfeld, P.* **19**, 231.

Langseth, A. und *Nielsen, J. R.*, Über die *Raman*- und Ultrarotspektren des Kohlendioxyds. **19**, 35.
— — Über das *Raman*-Spektrum des Kohlendioxyds. **19**, 427.
Laves, F., Zur Kristallstruktur der Boride vom Typus MeB_6. **22**, 114.
Lehmann, Edelbert, siehe *Hüttig, G. F., Meller, A.* und —. **19**, 1.
— siehe *Hüttig, G. F.* und —. **19**, 420.
Lehr, J. J., siehe *de Boer, J. H.* und —. **22**, 423. **24**, 98.
Lenel, Fritz Victor, Über die Adsorptionswärme von Edelgasen und Kohlendioxyd an Ionenkristallen. **23**, 379.
Levi, Hilde, siehe *Beutler, H.* und —. **24**, 263.
Lindner, A., siehe *Hilpert, S.* und —. **22**, 395.
Linström, C. F., siehe *Scheibe, G., Povenz, F.* und —. **20**, 283.
Lippert, Ludwig, siehe *Wagner, G.* und —. **21**, 471.
Lüke, J. und *Fricke, B.*, Zum Zerfall von Stickoxydul an glühendem Platin und Platin—Iridium. **20**, 357.
— siehe *Fricke, B.* und —. **23**, 319, 330.

Magat, Michael, siehe *Wohl, Kurt* und —. **19**, 117.
Manta, I., Extinktionskurven einiger Alkaloide der Chinolingruppe. **22**, 465.
Manzoni-Ansidei, R., siehe *Bonino, G. B.* und —. **22**, 169.
— siehe *Bonino, G. B.*, — und *Pratesi, P.* **22**, 21.
Martin, Hans, siehe *Kuhn, W.* und —. **21**, 93.
Marx, W., Zur Kenntnis der Zersetzung aliphatischer Äther durch heterogene Katalyse. **23**, 33.

Meer, N. und *Polanyi, M.*, Vergleich der Natriumdampfreaktion mit anderen organisch-chemischen Prozessen. **19**, 164.
— siehe *v. Hartel, H.*, — und *Polanyi, M.* **19**, 139.
Meller, Alexander und *Hüttig, G. F.*, Beitrag zur Aufklärung der thermischen Zersetzung von Zinkcarbonat und Zinkoxalat durch Sorptionsmessungen mit Farbstofflösungen und Methanoldampf. (Aktive Oxyde. 65. Mitteilung). **21**, 382.
— siehe *Hüttig, G. F.*, — und *Lehmann, E.* **19**, 1.
Mendelssohn, Kurt und *Closs, John O.*, Calorimetrische Untersuchungen im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums. **19**, 291.
Mrazek, St., siehe *Kemula, W.* und —. **23**, 358.

Naeshagen, E., siehe *Hassel, O.* und —. **19**, 434.
Nazir Ahmad, siehe *Samuel, R., Abdul Hafiz Khan* und —. **22**, 431.
Neumann, F., siehe *v. Stackelberg, M.* und —. **19**, 314.
Neumayr, S., siehe *Zintl, E.* und —. **20**, 272.
Nielsen, J. Rud, siehe *Langseth, A.* und —. **19**, 35, 427.

Parts, A., siehe *Eucken, A.* und —. **20**, 184.
Paulus, R., siehe *v. Stackelberg, M.* und —. **22**, 305.
Peerlkamp, P. K., siehe *Kronig, R. de L., Schaafsma, A.* und —. **22**, 323.
Perlick, A., siehe *Clusius, K.* und —. **24**, 313.
Polanyi, M., siehe *Bergmann, E.*, — und *Szabo, A.* **20**, 161.
— siehe *Cremer, E.* und —. **19**, 443. **21**, 459.
— siehe *Cremer, E., Curry, J.* und —. **23**, 445.
— siehe *Curry, J.* und —. **20**, 276.
— siehe *v. Hartel, W., Meer, N.* und —. **19**, 139.
— siehe *Horn, E.*, — und *Style, D. W. G.* **23**, 291.
— siehe *Meer, N.* und —. **19**, 164.
Poltz, H., Über die Dipolmomente einiger Benzolderivate. **20**, 351.
Pongratz, A., siehe *Kohlrausch, K. W. F.* und —. **22**, 373.
— siehe *Kohlrausch, K. W. F., Köppl, F* und —. **21**, 242. **22**, 359.
Povenz, F., siehe *Scheibe, G.*, — und *Linström, C. F.* **20**, 283.
Pratesi, P., siehe *Bonino, G. B., Manzoni-Ansidei, R.* und —. **22**, 21.

Rabinowitsch, E., Über die Photobromierung des Benzols. **19**, 190.
— siehe *Chilton, D.* und —. **19**, 107.
Redlich, Otto, Kurz, Trude und *Rosenfeld, Peter*, Über den *Raman*-Effekt der Molekeltypen XY_6 und XY_5. **19**, 231.
Reindel, H., siehe *Wüst, J.* und —. **24**, 155.
Reinhold, H., siehe *Tubandt, C.* und —. **24**, 22.
Römer, Georg H., siehe *Hertel, E.* und —. **19**, 228. **21**, 292. **22**, 267, 280. **23**, 226.
Rosenfeld, Peter, siehe *Redlich, O., Kurz, T.* und —. **19**, 231.
Rowley, H. H. und *Bonhoeffer, K. F.*, Über den Energieaustausch an der Grenzfläche Platin | Wasserstoff. **21**, 84.
— siehe *Farkas, A.* und —. **22**, 335.
Rummel, K. W., siehe *Bonhoeffer, K. F., Farkas, A.* und —. **21**, 225.
Rüter, H., siehe *Jost, W.* und —. **21**, 48.

Sachsse, Hans, Para-Orthowasserstoffumwandlung durch Katalyse der Ionen der Eisengruppe. Ein Beitrag zur Frage der Konzentrationsabhängigkeit des magnetischen Ionenmomentes. **24**, 429.
— siehe *Farkas, L.* und —. **23**, 1, 19.
Sakurada, I., Die Grösse des Dipolmomentes der assoziierten Moleküle und die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der Assoziation. **24**, 437.
— und *Hutino, Keiroko*, Faserröntgendiagramm von Glucomannan. **21**, 18.
Samuel, R., Abdul Hafiz Khan, A. und *Nazir Ahmad*, Zur Zuordnung der Absorptionsbanden komplexer Salze. (Beitrag zur Theorie der koordinativen Bindung. III.) **22**, 431.
Sängewald, Rudolf, siehe *Weissberger, A.* und —. **20**, 145.
Savić, M. L., siehe *Weber, K.* und —. **24**, 68.
Sauter, Erwin, Über das Makromolekülgitter des Polyäthylenoxyds. **21**, 161.
— Ein Modell der Hauptvalenzkette im Makromolekülgitter der Polyoxymethylene. **21**, 186.
— Universalkamera und „selbstindizierende" Drehkristallkamera. **23**, 370.
Schaafsma, A., siehe *Kronig, R. de L.*, — und *Peerlkamp, P. K.* **22**, 323.
Schachowskoy, Theodor, siehe *Briegleb, G.* und —. **19**, 255.
Schay, G., siehe *Krocsák, M.* und —. **19**, 344.
Scheibe, G., Povenz, F. und *Linström, C. F.*, Über die Lichtabsorption einiger Kohlenstoffverbindungen im *Schumann*-Ultraviolett. **20**, 283.
Schenk, Peter W., siehe *Bodenstein, M.* und —. **20**, 420.
Scherschewer, J. M., siehe *Brodsky, A. E.* und —. **23**, 412.
Schmid, W. E., Geräte für röntgenographische Feinstrukturuntersuchung. **23**, 347.
Schmidt, H. W., siehe *Harteck, P.* und —. **21**, 447.
Schnaase, Horst, Kristallstruktur der Manganosulfide und ihrer Mischkristalle mit Zinksulfid und Cadmiumsulfid. **20**, 89.
Schneller, Hermann, siehe *Fromherz, H.* und —. **20**, 158.
Schnetzler, Karl, siehe *Joos, G.* und —. **20**, 1. **24**, 389.
Schoppe, R., Über Polarisierbarkeit und Molrefraktion der Alkaliionen. **24**, 259.
Schramek, W., Das Röntgenfaserdiagramm als quantitativer Massstab für die Veränderung der Bausteine der Cellulosefaser durch chemische Prozesse. 2. Mitteilung: Die Berechtigung der Anwendung von Mischpräparaten zur Messung partieller Umsetzung bei der Einwirkung von wässeriger *NaOH* auf Cellulose. **20**, 209.
Schumacher, Hans-Joachim und *Townend, Robert V.*, Der photochemische Zerfall des Chlormonoxyds zwischen 2350 und 2750 Å und die Deutung seines Absorptionsspektrums in diesem Gebiet. **20**, 375.
— siehe *Glissmann, A.* und —. **21**, 323. **24**, 328.
Schulze, Gustav E. R., Die Kristallstruktur von BPO_4 und $BAsO_4$. **24**, 215.
Schüth, W., siehe *Klemm, W.* — und *v. Stackelberg*. **19**, 321.
Schütz, W., siehe *Bergmann, E.* und —. **19**, 389, 395, 401.
Schwab, Georg-Maria, Über den Zerfall von Stickoxydul am glühenden Platin (zugleich Bemerkung zu der gleichnamigen Abhandlung II. von *H. Cassel* und *E. Glückauf*). **19**, 102.
— und *Brennecke, W.*, Zur Kinetik der katalytischen Hydrierung. **24**, 393.

Schwab, Georg-Maria, Staeger, R. und *v. Baumbach, H. H.*, Die Stickoxydul spaltende Wirkung von Metalloxyden und ihr Gang im periodischen System. **21**, 65.
v. Schweinitz, Graf H. D., siehe *Goldfinger, P.* und —. **19**, 219. **22**, 117, 241.
Schweitzer, H., siehe *Jost, W.* und—. **20**, 118.
Seith, W. und *Keil, A.*, Diffusion in *Au—Pb*-Legierungen. III. Mitteilung über Diffusion von Metallen im festen Blei. **22**, 350.
Smallwood, Hugh M., Zur Anwendung der Dipolmomentdaten. **19**, 242.
v. Stackelberg, M. und *Neumann, F.*, Die Kristallstruktur der Boride der Zusammensetzung MeB_6. **19**, 314.
— und *Paulus, R.*, Untersuchungen über die Kristallstruktur der Nitride und Phosphide zweiwertiger Metalle. **22**, 305.
— siehe *Klemm, W., Schüth, W.* und —. **19**, 321.
Staeger, Rudolf, siehe *Schwab, G.-M.*, — und *v. Baumbach, H. H.* **21**, 65.
Stelling, Otto, Über die *K*-Röntgenabsorptionsspektren einiger Chlorverbindungen in wässeriger Lösung. I. **19**, 462.
— Untersuchungen über die *K*-Röntgenabsorptionsspektren von stereoisomeren Verbindungen. I. XII. Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und *K*-Röntgenabsorptionsspektren. **23**, 338.
— Röntgenspektroskopische Studien von komplexchemischen Strukturproblemen. IV. **24**, 282.
— Untersuchungen über die *K*-Röntgenabsorptionsspektren von stereoisomeren Verbindungen. II. XIV. Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und *K*-Röntgenabsorptionsspektren. **24**, 407.
Strasser, O., siehe *Wolf, K. L.* und —. **21**, 389.
Straumanis, M., Das Wachstum von Metallkristallen im Metalldampf. II. **19**, 63.
Strock, Lester W., Magnetische Anisotropie von Kristallen von trans-Dinitro-tetrammin-cobalti-chlorid $1\,6\left[\begin{matrix}(NO_2)_2\\ Co(NH_3)_4\end{matrix}\right]Cl$. **23**, 235.
Style, D. W. G., siehe *Horn, E., Polanyi, M.* und —. **23**, 291.
Sucksdorff, Ingrid, siehe *Hägg, G.* und —. **22**, 444.
Suhrmann, R. und *Breyer, F.*, Untersuchungen im ultraroten Absorptionsspektrum über die Änderung des Lösungsmittels durch die gelöste Substanz. I. Über den Einfluss gelöster Salze auf den Assoziationszustand des lösenden Wassers. **20**, 17.
— — Untersuchungen im ultraroten Absorptionsspektrum über die Änderung des Lösungsmittels durch die gelöste Substanz. II. Über die Beeinflussung des Assoziationszustandes des Wassers durch Wasserstoff- und Hydroxylionen. **23**, 193.
Szabo, A., siehe *Bergmann, E., Polanyi, M.* und —. **20**, 161.

Tauber, Martha, Beiträge zur Kenntnis der katalytischen Äthylenhydrierung. **19**, 97.
Teller, E., siehe *Bartholomé, E.* und —. **19**, 366.
— siehe *Herzberg, G.* und —. **21**, 410.
Theilacker, Walter, Das Dipolmoment des Wassserstoffperoxyds. **20**, 142.
Thiessen, Peter A. und *Ehrlich, Eva*, Änderungen im Gefüge kristallisierter langkettiger fettsaurer Salze an den Schmelzpunkten von Stammsubstanzen. **19**, 299.
Townend, Robert V., siehe *Schumacher, H.-J.* und —. **20**, 375.

Trogus, Carl, Zur Frage der Reversibilität der Gleichgewichte bei Cellulosereaktionen. **22**, 134.
— und *Hess, Kurt*, Zur Frage der unscharfen Röntgendiagramme bei Cellulosederivaten. **21**, 7.
— siehe *Hess, K.* und —. **21**, 349.
— siehe *Hess*, — und *Ulmann, M.* **21**, 1.
Tubandt, C. und *Reinhold, H.*, Über die Elektrizitätsleitung in festem Silbersulfid, -selenid und -tellurid. **24**, 22.
Tubin, R., siehe *Büssem, W., Günther, P.* und —. **24**, 1.
Trzebiatowski, W., Über Verfestigungserscheinungen an gepressten Metallpulvern. **24**, 75.
— Zur Frage der elektrischen Leitfähigkeit synthetischer Metallkörper. **24**, 87.

Ulmann, M., siehe *Hess, K., Trogus, C.* und —. **21**, 1.

Volmer, M. und *Bogdan, M.*, Stossaktivierung und homogene Katalyse beim N_2O-Zerfall in Fremdgasen. **21**, 257.
— und *Froehlich, H.*, Der thermische Zerfall des Stickoxyduls. **19**, 85.
— — Der thermische Zerfall des Stickoxyduls. Wirkung der inerten Fremdgase *He, Ar*, O_2. **19**, 89.

Wagner, Carl, Beitrag zur Theorie des Anlaufvorganges. **21**, 25.
— Über die Natur des elektrischen Leitvermögens von α-Silbersulfid. **21**, 42.
— Theorie der geordneten Mischphasen. III. Fehlordnungserscheinungen in polaren Verbindungen als Grundlage für Ionen und Elektronenleitung. **22**, 181.
— Theorie der Thermoketten von Halbleiterkombinationen. **22**, 195.
— Über die Natur des elektrischen Leitvermögens von α-Silbersulfid. **23**, 469.
— siehe *v. Baumbach, H. H.* und —. **22**, 199. **24**, 59.
— siehe *v. Baumbach, H. H., Dünwald, H.* und —. **22**, 226.
— siehe *Dünwald, H.* und —. **22**, 212. **24**, 53.
Wagner, Gustav und *Lippert, Ludwig*, Notiz über die Feststellung des *NaCl*-Gitters bei *CsCl*. **21**, 471.
Wagner-Jauregg, siehe *Almasy, F.* und —. **19**, 405.
Weber, K., Zur Theorie der Fluorescenzauslöschung. **19**, 22.
— Über die Absorptionsverteilung in Lösungen mit zwei absorbierenden Komponenten. **19**, 30.
— und *Savić, M. L.*, Die Auslöschung der Fluorescenz durch organische Verbindungen. **24**, 68.
Weigert, K., siehe *Eucken, A.* und —. **23**, 265.
Weissberger, Arnold und *Sängewald, Rudolf*, Dipolmomente und Bau organischer Verbindungen. 12. Mitteilung. **20**, 145.
Wellm, J., Über das Verhalten von flüssigem Nitrobenzol in der Nähe des Schmelzpunktes. **19**, 113.
Weselowsky, B., siehe *Kapustinsky, A.* und —. **22**, 261.
Westgren, A., siehe *Jacobson, B.* und —. **20**, 361.
Wigner, E., Über das Überschreiten von Potentialschwellen bei chemischen Reaktionen. **19**, 203.

Wigner, E., Über die paramagnetische Umwandlung von Para-Orthowasserstoff. III. **23**, 28.

Williams, John Warren, Über Dipolmomente von Benzolderivaten mit frei drehbaren Substituenten. **20**, 175.

Wohl, Kurt und *Magat, Michael*, Spezifische Wärme und Dissoziation von Gasen bei hohen Temperaturen. **19**, 117.

Wohlwill, M., siehe *Estermann, I.* und —. **20**, 195.

Wolf, K. L. und *Strasser, O.*, Über die Ultraviolettabsorption von Benzolderivaten. II. **21**, 389.

Wulff, Peter, Breite des Absorptionsstreifens und Dispersion des Kaliumchlorids. 6. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Kristallen. **21**, 353.

— Ein neues Verfahren zur Darstellung des Dispersionsverlaufes im Sichtbaren und Ultravioletten. 7. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Kristallen. **21**, 368.

Wüst, J. und *Reindel, H.*, Refraktion und Dispersion von Luft, Schwefelwasserstoff und Wasserdampf im sichtbaren Gebiet. 2. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Gasen und Dämpfen. **24**, 155.

— siehe *Bredig, M. A., v. Hirsch, Th.* und —. **24**, 177.

Zawadzki, J. und *Bretsznajder, S.*, Zur Kenntnis der heterogenen Reaktionen vom Typus $A_{fest} + B_{Gas} \rightleftarrows C_{fest}$. I. Abweichungen von der Konstanz des Gleichgewichtsdruckes, „Scheinbare Gleichgewichte" und deren Deutung. **22**, 60.

— — Zur Kenntnis der heterogenen Reaktionen vom Typus $A_{fest} + B_{Gas} \rightleftarrows C_{fest}$. II. Kinetik der Carbonatbildung und Zersetzung. **22**, 79.

van der Ziel, A., siehe *Coster, D.* und —. **20**, 385.

Zimmer, Karl G., Der Reaktionsmechanismus der photochemischen Umwandlung von *o*-Nitrobenzaldehyd zu *o*-Nitrobenzoesäure im ultravioletten Licht. **23**, 239.

Zintl, E. und *Brauer, G.*, Über die Valenzelektronenregel und die Atomradien unedler Metalle in Legierungen. (10. Mitteilung über Metalle und Legierungen.) **20**, 245.

— und *Husemann, E.*, Bindungsart und Gitterbau binärer Magnesiumverbindungen (12. Mitteilung über Metalle und Legierungen.) **21**, 138.

— und *Neumayr, S.*, Über den Gitterbau von *NaIn* und die Deformation der Atome in Legierungen. (11. Mitteilung über Metalle und Legierungen.) **20**, 272.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

J. H. de Boer und *C. J. Dippel*, Oberflächenbestimmung durch Adsorption von Wassermolekülen. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 2. 34.)

Georg-Maria Schwab und *Hermann Schultes*, Die Wirkungsweise von Mischkatalysatoren beim Zerfall des Stickoxyduls. III. Mitteilung. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 2. 34.)

Georg-Maria Schwab und *Rudolf Staeger*, Die Wirkungsweise von Mischkatalysatoren beim Zerfall des Stickoxyduls. IV. Mitteilung. (Mit 10 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 2. 34.)

Paul Günther und *Günther Cohn*, Die Anregung der Chlorknallgasreaktion durch Chlorionen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 12. 2. 34.)

Silvia Cristescu und *Franz Simon*, Die spezifischen Wärmen von Beryllium, Germanium und Hafnium bei tiefen Temperaturen. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 2. 34.)

F. Almasy und *C. V. Shapiro*, Über die Lichtabsorption und Fluoreszenz des Benzoldampfes im Ultraviolett. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 12. 2. 34.)

G. Spacu und *E. Popper*, Über refraktometrische Untersuchungen der Lösungen von Salzgemischen und über Ionendeformationen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 2. 34.)

M. A. Gorinda Rau und *B. N. Narayanaswamy*, Die Bestimmung von Dipolmomenten nach der Methode der verdünnten Lösungen. I. und II. Teil. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 2. 34.)

H. Sponer und *G. Herzberg*, Über die Dissoziationswärme und das Termschema des Stickstoffmoleküls. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 17. 2. 34.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter bei einem Umfang bis 24 Seiten 100, und von grösseren Arbeiten 50 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Kosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, dass Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden. Weitere Kosten müssen den Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Jena, Drevesstrasse 16, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Kiel, Institut für physik. Chemie, Gutenbergstr. 76.